

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC971 U.S. PRO
09/897111
07/03/01



Applicant(s) : INOUE, Yoshihisa et al

Application No.: Group:

Filed: July 3, 2001 Examiner:

For: PROCESS FOR PRODUCING POLAR OLEFIN COPOLYMER AND POLAR OLEFIN COPOLYMER OBTAINED THEREBY

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

July 3, 2001
1155-0221P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s) :

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-202571	07/04/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP


By _____

RAYMOND C. STEWART 32,181

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/tf

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2 INOUE, et al
7-3-01
BSKB
(703)205-8000
1155-0221P
104
S. PRO
JG71 U.S. 09/897111
07/03/012

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月 4日

出願番号
Application Number:

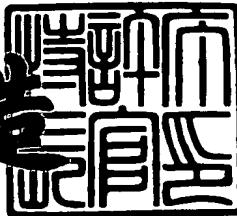
特願2000-202571

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



2001年 6月13日

出証番号 出証特2001-3055625

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A746-010

【提出日】 平成12年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 井 上 佳 尚

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 松 居 成 和

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 鈴 木 靖 彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 吉 田 育 紀

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 ▲高▼木 幸 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 藤 田 照 典

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

【氏名】 松木 智昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 極性オレフィン共重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A 1)

(C) 下記一般式 (c) で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、



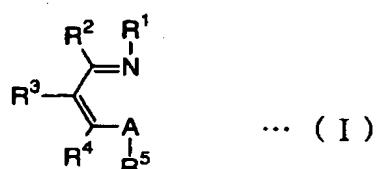
(式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し

kはMの価数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、kが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(A-i) 下記一般式 (I) で表される化合物

【化1】



(式中、Aは酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R⁶を有する窒素原子を示し、

R¹ないしR⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結し

て環を形成していてもよい。)

との反応生成物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 上記反応生成物 (A 1) と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項 2】

(A 2)

(C) 下記一般式 (c) で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、



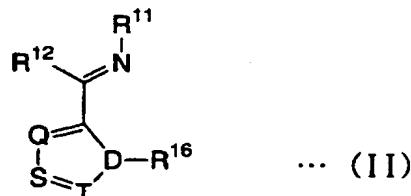
(式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し

k は M の値数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、kが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(A-ii) 下記一般式 (II) で表される化合物

〔化2〕



(式中、Dは窒素原子またはリン原子を示し、

Qは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹³で置換された炭素原子を示し、

Sは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁴で置換された炭素原子を示し、

Tは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁵で置換された炭素原子を示し、

R¹¹ないしR¹⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

との反応生成物と

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)上記反応生成物(A2)と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項3】

(A3)

(C) 下記一般式(c)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、

$M X_k \cdots (c)$

(式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し

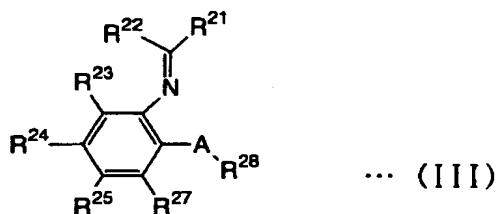
kはMの価数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン

含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 k が2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(A-iii) 下記一般式 (III) で表される化合物

【化3】



(式中、Aは酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R²⁶を有する窒素原子を示し、

R²¹ないしR²⁸は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

との反応生成物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 上記反応生成物 (A 3) と反応してイオン対を形成する化合物

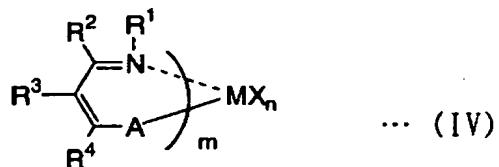
からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項4】

(A 4) 下記一般式 (IV) で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、

【化4】



(式中、Mは周期表第4、5、6または11族から選ばれる遷移金属原子を示し

mは1ないし6の整数であり、

Aは酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R⁶を有する窒素原子を示し、

R¹ないしR⁴およびR⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、またmが2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれるR¹ないしR⁴およびR⁶のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹ないしR⁴およびR⁶のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R¹同士、R²同士、R³同士、R⁴同士、R⁶同士は互いに同一でも異なっていてもよく、

nはMの価数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1)有機金属化合物、

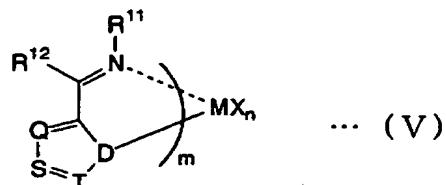
(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 上記遷移金属化合物 (A 4) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と
からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項 5】

(A 5) 下記一般式 (V) で表される周期表第 4、5、6 および 11 族から選ばれる遷移金属の化合物と、

【化 5】



(式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し

mは1～6の整数であり、

Dは窒素原子またはリン原子を示し、

Qは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹³で置換された炭素原子を示し、

Sは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁴で置換された炭素原子を示し、

Tは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁵で置換された炭素原子を示し、

R¹¹ないしR¹⁵は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成してもよく、またmが2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれるR¹¹ないしR¹⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹¹ないしR¹⁵のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R¹¹同士、R¹²同士、R¹³同

士、R¹⁴ 同士、R¹⁵ 同士は互いに同一でも異なっていてもよく、

n は M の価数を満たす数であり、

X は水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の場合には、X で示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1) 有機金属化合物、

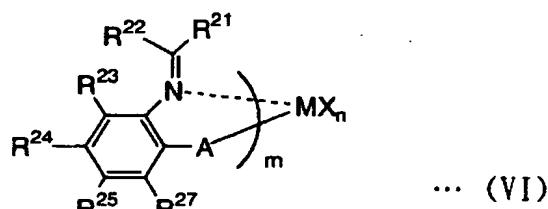
(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 上記遷移金属化合物 (A 5) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項 6】

(A 6) 下記一般式 (VI) で表される周期表第 4、5、6 および 11 族から選ばれる遷移金属の化合物と、

【化 6】



(式中、M は周期表第 4、5、6 および 11 族から選ばれる遷移金属原子を示し

m は 1 ~ 6 の整数であり、

A は酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基 R²⁶ を有する窒素原子を示し、

R²¹ ~ R²⁷ は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニ

ウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、またmが2以上のときは、いずれか一つの配位子に含まれるR²¹ないしR²⁷のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR²¹ないしR²⁷のうちの1個の基とが結合されていてもよく、R²¹同士、R²²同士、R²³同士、R²⁴同士、R²⁵同士、R²⁶同士、R²⁷同士は互いに同一でも異なっていてもよく

、

nはMの値数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)上記遷移金属化合物(A 6)と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴とする極性オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極性オレフィン共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは特定の触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させる極性オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

一般にオレフィン重合体は、機械的特性などに優れているため、各種成形体用

など種々の分野に用いられている。しかし近年オレフィン重合体に対する物性の要求が多様化し様々な性状のオレフィン重合体が望まれている。

このような要求を満たすオレフィン重合体としては、例えば非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させ、非極性オレフィンのみの重合体にない性質を付与した極性オレフィン共重合体が知られている。非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させた極性オレフィン共重合体の製造方法としては従来からラジカル重合法がよく知られており、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-アクリル酸エルテル共重合体などがこの方法で製造されている。

【0003】

ラジカル重合法で極性オレフィン共重合体を製造する際には、高温高圧の反応条件を必要とする場合が多く、より温和な条件で極性オレフィン共重合体を得る方法が望まれていた。

このような温和な条件で極性オレフィン共重合体を得る方法として、最近遷移金属錯体触媒を用いて非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させる方法が報告されている。例えば、Brookhartらはパラジウムのジイミン錯体を用いて温和な条件でエチレンなどの非極性オレフィンとアクリル酸メチルとの共重合体を得る方法を報告している (J.Am.Chem.Soc.1998,120,888など)。しかしながら遷移金属錯体触媒により非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させた例は未だ少なく、また共重合できる極性オレフィンの種類も限定されている。

【0004】

このような状況のもと、極性オレフィンの共重合性に優れ、しかも優れた性状を有する極性オレフィン共重合体を製造しうるような極性オレフィン共重合体の製造方法の出現が望まれている。

【0005】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、優れた性状を有する極性オレフィン共重合体を温和な重合条件で得られるような極性オレフィン共重合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】

本発明に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、

(A 1)

(C) 下記一般式 (c) で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、



(式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し

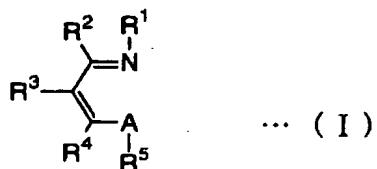
kはMの価数を満たす数であり、

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、kが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(A-i) 下記一般式 (I) で表される化合物

【0007】

【化7】



【0008】

(式中、Aは酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基R⁶を有する窒素原子を示し、

R¹ないしR⁶は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結し

て環を形成していてもよい。)

との反応生成物と、

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)上記反応生成物(A1)と反応してイオン対を形成する化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴としている。

【0009】

本発明の他の態様に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、

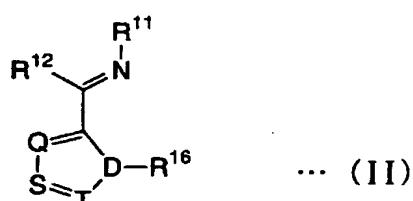
(A2)

(C) 上記一般式(c)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、

(A-ii) 下記一般式(II)で表される化合物

【0010】

【化8】



【0011】

(式中、Dは窒素原子またはリン原子を示し、

Qは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹³で置換された炭素原子を示し、

Sは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁴で置換された炭素原子を示し、

Tは窒素原子もしくはリン原子、または置換基R¹⁵で置換された炭素原子を示し、

R^{11} ないし R^{16} は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

との反応生成物と

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)上記反応生成物(A2)と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴としている。

【0012】

また本発明の他の態様に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、

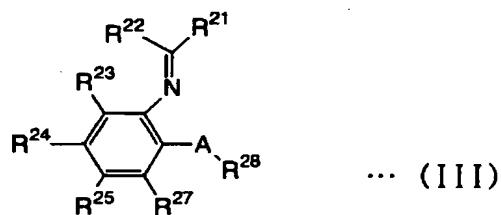
(A3)

(C) 上記一般式(c)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物と、

(A-iii) 下記一般式(III)で表される化合物

【0013】

【化9】



【0014】

(式中、Aは酸素原子、イオウ原子もしくはセレン原子、または置換基 R^{26} を有する窒素原子を示し、

R^{21} ないし R^{28} は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原

子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

との反応生成物と、

(B) (B-1) 有機金屬化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

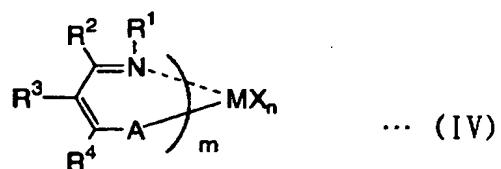
(B-3) 上記反応生成物 (A 3) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンを共重合させることを特徴としている。

[0015]

さらに本発明の他の態様に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、
(A 4) 下記一般式 (IV) で表される周期表第4、5、6 および11族から選ば
れる遷移金属の化合物と、

[0 0 1 6]

【化 10】



[0 0 1 7]

(式中、Mは上記一般式 (c) 中のMと同義であり、
 mは1ないし6の整数であり、
 A、R¹ないしR⁴およびR⁶はそれぞれ上記一般式 (I) 中のM、A、R¹ないしR⁴およびR⁶と同義であり、
 nはMの値数を満たす数であり、
 Xは上記一般式 (I) 中のXと同義であり、nが2以上の場合は、Xで示され

る複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)上記遷移金属化合物(A4)と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴としている。

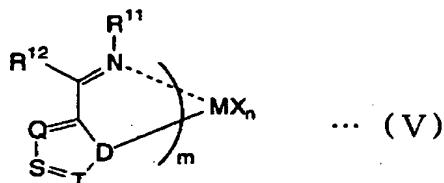
【0018】

また本発明の他の態様に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、

(A5) 下記一般式(V)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物、

【0019】

【化11】



【0020】

(式中、Mは上記一般式(c)中のMと同義であり、

mは1～6の整数であり、

D、Q、S、TおよびR¹¹ないしR¹⁵はそれぞれ上記一般式(II)中のD、Q、S、TおよびR¹¹ないしR¹⁵と同義であり、

nはMの値数を満たす数であり、

Xは上記一般式(II)中のXと同義であり、nが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

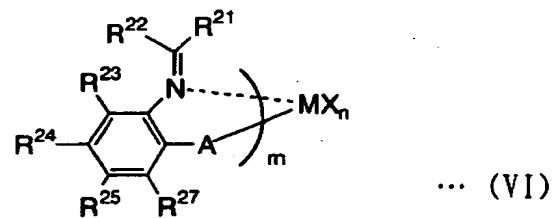
(B-3) 上記遷移金属化合物 (A 5) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と
からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンを共重合させることを特徴としている。

【0021】

さらに本発明の他の態様に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、(A 6) 下記一般式 (VI) で表される周期表第 4、5、6 および 11 族から選ばれる遷移金属の化合物、

【0022】

【化12】



【0023】

(式中、Mは上記一般式 (c) 中のMと同義であり、
mは1～6の整数であり、
AおよびR²¹～R²⁷はそれぞれ上記一般式 (III) 中のAおよびR²¹～R²⁷と同義であり、
nはMの価数を満たす数であり、

Xは上記一般式 (I) 中のXと同義であり、nが2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 上記遷移金属化合物 (A 6) と反応してイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物と
からなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させることを特徴としている。

【0024】

以下、反応生成物（A1）と反応してイオン対を形成する化合物、反応生成物（A2）と反応してイオン対を形成する化合物、反応生成物（A3）と反応してイオン対を形成する化合物、遷移金属化合物（A4）と反応してイオン対を形成する化合物、遷移金属化合物（A5）と反応してイオン対を形成する化合物、遷移金属化合物（A6）と反応してイオン対を形成する化合物を「イオン化イオン性化合物」ということがある。

【0025】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る極性オレフィン共重合体の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係る極性オレフィン共重合体の製造方法は、下記一般式（c）で表される周期表4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物（C）と、下記一般式（I）、（II）または（III）で表される化合物との反応生成物と、

有機金属化合物（B-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）およびイオン化イオン性化合物（B-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）とかなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させるか、または

下記一般式（IV）、（V）または（VI）で表される周期表4、5、6および11族から選ばれる遷移金属化合物と、

有機金属化合物（B-1）、有機アルミニウムオキシ化合物（B-2）、およびイオン化イオン性化合物（B-3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（B）とかなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させる。

【0026】

まず本発明で用いられる触媒を形成する各成分について順次説明する。

反応生成物（A1）

反応生成物（A1）は、下記一般式（c）で表される周期表4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物（C）と、下記一般式（I）で表される化合物との反応生成物である。

【0027】

(遷移金属化合物(C))

 $MX_k \cdots (c)$

式中、Mは周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムの第4族金属原子、バナジウム、ニオブ、タンタルの第5族金属原子、クロム、モリブデン、タングステンの第6族金属原子、銅、銀、金の第11族金属原子である。これらのうちではチタン、バナジウム、クロムが好ましい。

【0028】

Xは水素原子、ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なおXが酸素原子である場合には、MとXとは二重結合で結合する。

【0029】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。またこれらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～30の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲン置換した基も含まれる。これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

【0030】

酸素含有基として具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒド

ロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコシキ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキ基；アセトキシ基；カルボニル基；アセチルアセトナト基（a c a c）；オキソ基などが挙げられる。

【0031】

イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基などが挙げられる。

【0032】

窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシリルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（t m e d a）、N,N,N',N'-テトラフェニルプロピレンジアミン（t p p d a）などのアルキルまたはアリールアミン基が挙げられる。

【0033】

ホウ素含有基として具体的には、B R₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、A l R₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスфин、トリブチルホスфин、トリシクロヘキシルホスфинなどのトリアルキルホスфин基；トリフェニルホスфин、トリトリルホスфинなどのトリアリールホスфин基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスфин酸基などが挙げられる。

【0034】

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 SbCl_6 などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基として具体的には、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0035】

ケイ素含有基として具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0036】

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。、

スズ含有基としては具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

k が2以上の場合は、Xで示される複数の原子または基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0037】

Xと遷移金属原子Mとの結合様式は特に制限されず、Xと遷移金属原子Mとの結合様式としては例えば共有結合、配位結合、イオン結合、水素結合等がある。

kはMの価数を満たす数であり、遷移金属原子Mの価数とXの価数により決定され、これら正負の価数が中和されるような数である。

ここで遷移金属原子Mの価数の絶対値をa、Xの価数の絶対値をbとすると

$$a = b \times k$$

の関係が成り立つ。より具体的には、例えばMがTi³⁺であり、XがCl⁻であればkは3となり、上記一般式(c)で表される遷移金属化合物はTiCl₃となる。またMがZr⁴⁺であり、XがSO₄²⁻であればkは2となり、上記一般式(c)で表される遷移金属化合物はZr(SO₄)₂となる。

【0038】

Xが2種以上の基からなる場合もやはり正負の価数が中和されるようにkが2つ以上の数に分割されて決まり、例えばXが2種類の基である場合、一方のXの価数の絶対値をb₁、その個数をk₁とし、他方のXの価数の絶対値をb₂、その個数をk₂とすると、

$$a = b_1 \times k_1 + b_2 \times k_2$$

の関係が成り立つ。具体的には、例えばMがV⁵⁺であり、XがO²⁻とCl⁻の場合は、上記一般式(c)で表される遷移金属化合物はVOCl₃またはVO₂Cl₁となり、またMがV⁴⁺であり、XがO²⁻とSO₄²⁻である場合は、上記一般式(c)で表される遷移金属化合物は[VO][SO₄]となる。

【0039】

上記一般式(c)で表される遷移金属化合物として具体的には、例えばTiC₁₃、TiCl₄、TiBr₃、TiBr₄、ZrCl₄、ZrBr₄、HfBr₄、HfCl₄、VC₁₄、VC₁₅、VBr₄、VBr₅、NbCl₅、NbBr₅、TaCl₅、TaBr₄、CrCl₃、CrCl₂、MoCl₅、MoCl₃、WC₁₆、WC₁₅、CuCl₂、CuBr₂、AgCl₂、AuCl₂などの遷移金属のハロゲン化物；TiCl₄·2(THF)、ZrCl₄·2(Et₂O)などの遷移金属ハロゲン化物と、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、ジエチ

ルエーテルなどの電子供与性化合物との錯体化合物； $ZrOCl_2$ 、 $HfOCl_2$ 、 $VOCl_2$ 、 $VOBr$ 、 $VOCl_3$ 、 $NbOB_3$ 、 CrO_2Cl_2 、 $MoOB_2$ 、 $MoOC_3$ 、 MoO_2Cl_2 、 $WOCl_4$ 、 WO_2Br_2 、 $CuCl_2 \cdot 2CuO \cdot 4H_2O$ 、 $CuBr_2 \cdot Cu(OH)_2$ 、 $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ など遷移金属のオキシハロゲン化物などのハロゲン原子を有する遷移金属化合物、

$Ti(CH_2Ph)_4$ などの炭化水素基を有する遷移金属化合物、
 $Ti(O-iPr)_4$ 、 $Zr(O-iPr)_4$ 、 $Cu(acac)_2$ 、 $MoO(acac)_2$ 、 $W(OPh)_5$ 、 $Cr(acac)_3$ 、 $VO(acac)_2$ 、 $V(acac)_3$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $[VO][SO_4] \cdot 5H_2O$ などの酸素含有基を有する遷移金属化合物、

$Ti(N(Me)_2)_4$ 、 $Zr(N(Me)_2)_4$ などの窒素含有基を有する遷移金属化合物などが挙げられる。

【0040】

遷移金属化合物（C）としては、Mがチタン、バナジウム、クロムまたは銅であり、Xがハロゲン原子、アルキル基、酸素含有基または窒素含有基、特に塩素原子、臭素原子またはメチル基であることが好ましい。

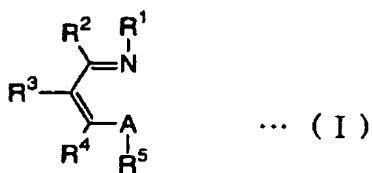
反応生成物（A1）は、上述したような一般式（c）で表される遷移金属化合物（C）と、下記一般式（I）で表される化合物（A-i）との反応生成物である。

【0041】

（化合物（A-i））

【0042】

【化13】



【0043】

一般式（I）中、Aは酸素原子（-O-）、イオウ原子（-S-）もしくはセレン

原子 (-Se-)、または置換基R⁶を有する窒素原子 (-N (R⁶) -) を示す。

R¹ ないし R⁶ は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

【0044】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル(allyl)、イソプロペニルなどの炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペントジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール(aryl)基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0045】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、水素原子が他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0046】

さらに上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコシキ基、アリーロキ

シ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアノ酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアノ酸エステル基、イソチオシアノ酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホストイド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0047】

炭化水素基としてはこれらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0048】

ヘテロ環式化合物残基は、基の中にヘテロ原子を1～5個含む環状の基であり、ヘテロ原子としてはO、N、S、P、Bが挙げられる。環としては例えば4～7員環の単環および多環、好ましくは5～6員環の単環および多環が挙げられる。具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基、フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基、チオフエンなどの含イオウ化合物の残基など、およびこれらの残基に、炭素原子数が1

～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0049】

酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばアルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、アルコキシ基、アリーロキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基などが好ましい。なお酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0050】

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、シアノ基が好ましい。なお、窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0051】

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメルカプト基、チオエ斯特基、ジチオエ斯特基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エ斯特基、イソチアン酸エ斯特基、スルホンエ斯特基、スルホニアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィ

ネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基が好ましい。なおイオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0052】

ケイ素含有基は、基中に1～5のケイ素原子を含有する基であり、例えばシリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基などが挙げられる。このうち炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0053】

リン含有基は、基中に1～5のリン原子を含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばホスフィノ基、ホスホリル基、ホスホチオイル基、ホスホノ基などが挙げられる。

ホウ素含有基は、基中に1～5個のホウ素原子を含む基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えばアルキル基置換ホウ素、アリール基置換ホウ素、ハロゲン化ホウ素、アルキル基置換ハロゲン化ホウ素等の基が挙げられる。アルキル基置換ホウ素としては、 $(Et)_2B-$ 、 $(iPr)_2B-$ 、 $(iBu)_2B-$ 、 $(nC_5H_{11})_2B-$ 、 $C_8H_{14}B-$ （9-ボラビシクロノニル基）；アリール基置換ホウ素としては、 $(C_6H_5)_2B-$ ；ハロゲン化ホウ素としては、 BCl_2- ；アルキル基置換ハロゲン化ホウ素としては、 $(Et)BCl-$ 、 $(iBu)BCl-$ などが挙げられる。ここで、Etは

エチル基、iPrはイソプロピル基、iBuはイソブチル基を表す。

【0054】

アルミニウム含有基として具体的には、AlR₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

なお上記、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ケイ素含有基およびリン含有基は、その基を特徴づける原子団が、式(I)のN、CまたはA中の炭素原子と直接結合するような基であることが好ましい。

【0055】

次に上記で説明したR¹～R⁵の例について、より具体的に説明する。

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、p-クロロベンゾイル、p-メトキシベンゾイルなどが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0056】

窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシリルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0057】

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナルチルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0058】

スルフォネート基としては、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどが、スルフィネート基としてはメチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどが挙げられる。

【0059】

リン含有基のうち、ホスフィノ基としては、ジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどが挙げられ、ホスホリル基としては、メチルホスホリル、イソプロピルホスホリル、フェニルホスホリルなどが挙げられ、ホスホチオイル基としては、メチルホスホチオイル、イソプロピルホスホチオイル、フェニルホスホチオイルなどが挙げられ、ホスホノ基としては、リン酸ジメチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジフェニルなどのリン酸エステル基、リン酸基などが挙げられる。

【0060】

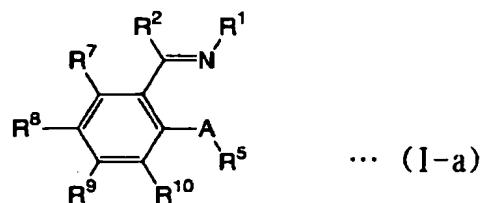
$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、異原子（例えば窒素原子など）を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

上記一般式（I）で表される化合物のうち、 R^3 および R^4 が連結して芳香環を

形成している化合物としては、下記一般式（I-a）で表される化合物がある。

【0061】

【化14】



【0062】

式中、A、R¹、R²、R⁵ないしR¹⁰は、それぞれ上記一般式（I）中のAおよびR¹ないしR⁶と同義である。R¹、R²、R⁵～R¹⁰は互いに同一でも異なっていてもよく、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてよい。

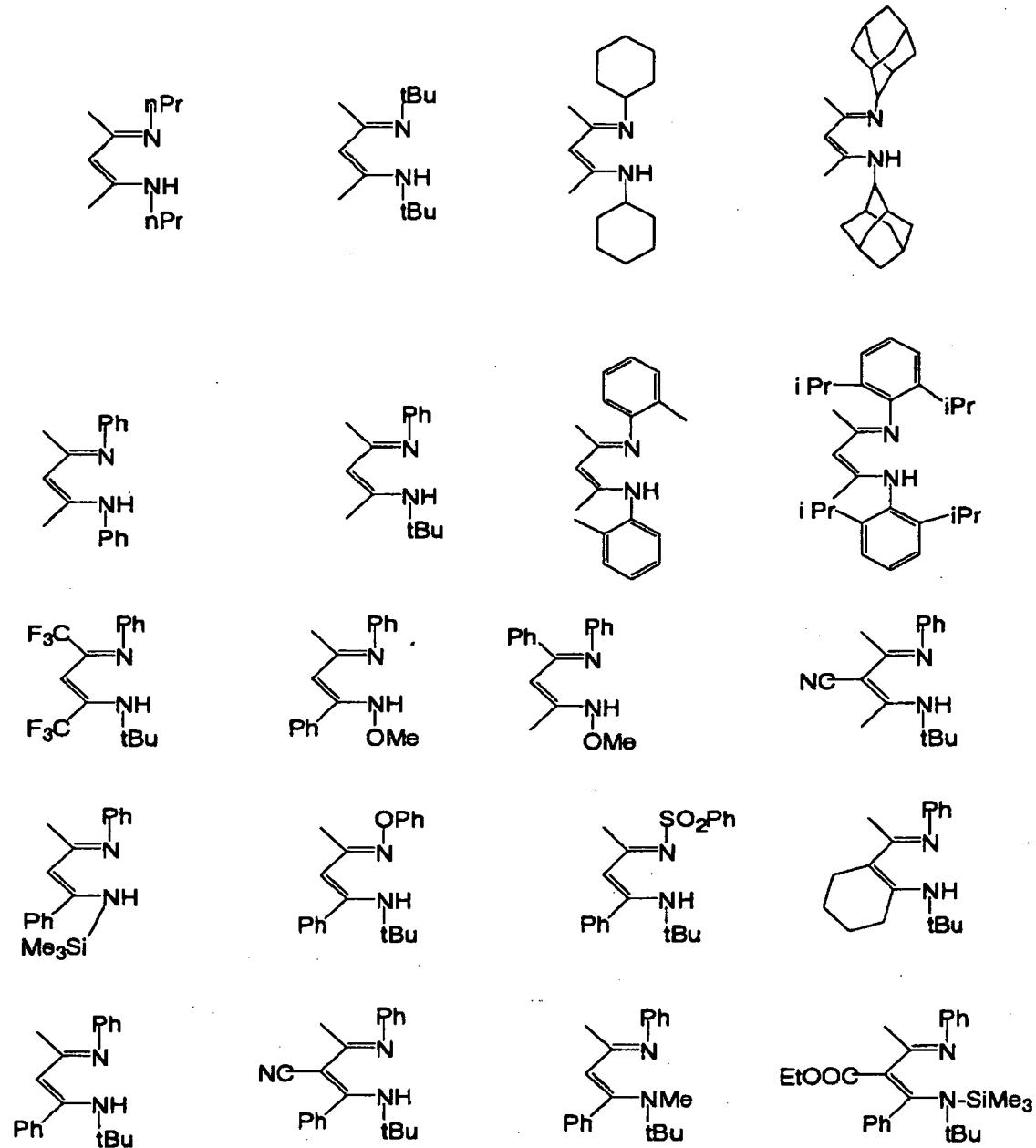
上記一般式（I）または（I-a）で表される化合物のうち、特にR⁵が水素原子である化合物が好ましい。

【0063】

このような一般式（I）で表される化合物としては以下のような化合物が挙げられる。

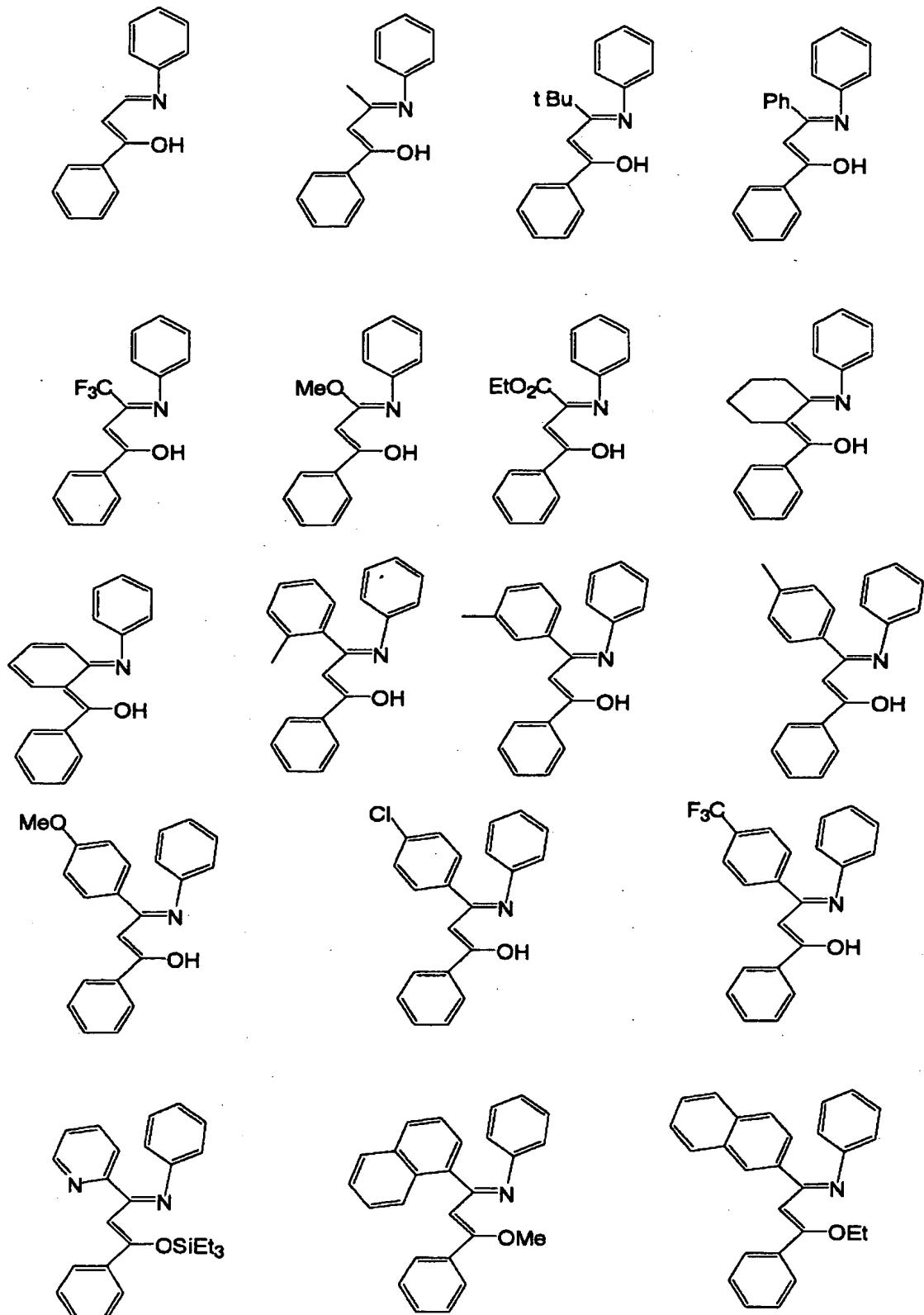
【0064】

【化15】



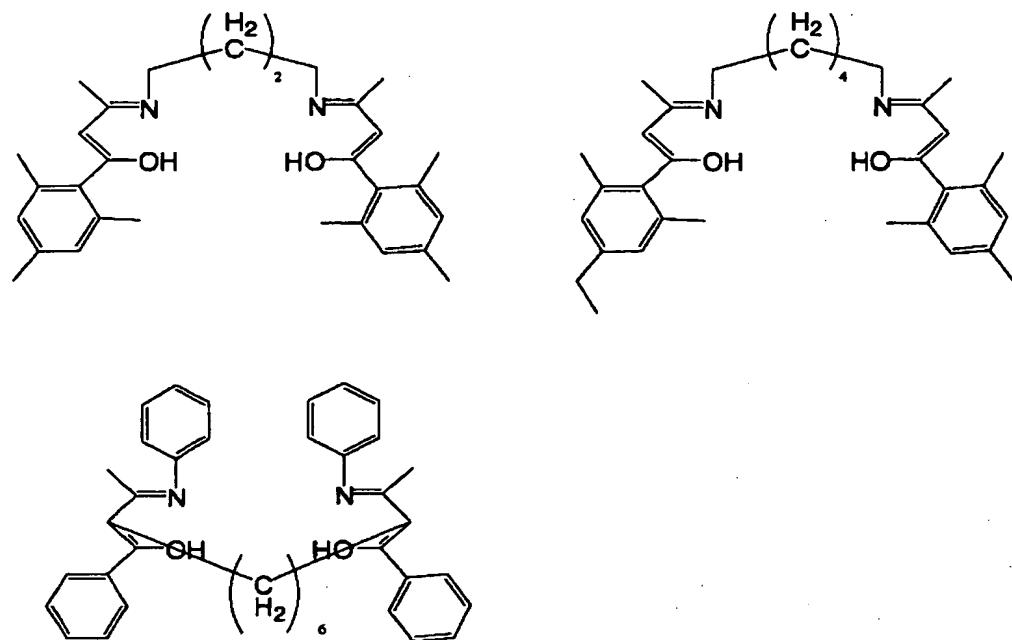
【0065】

【化16】



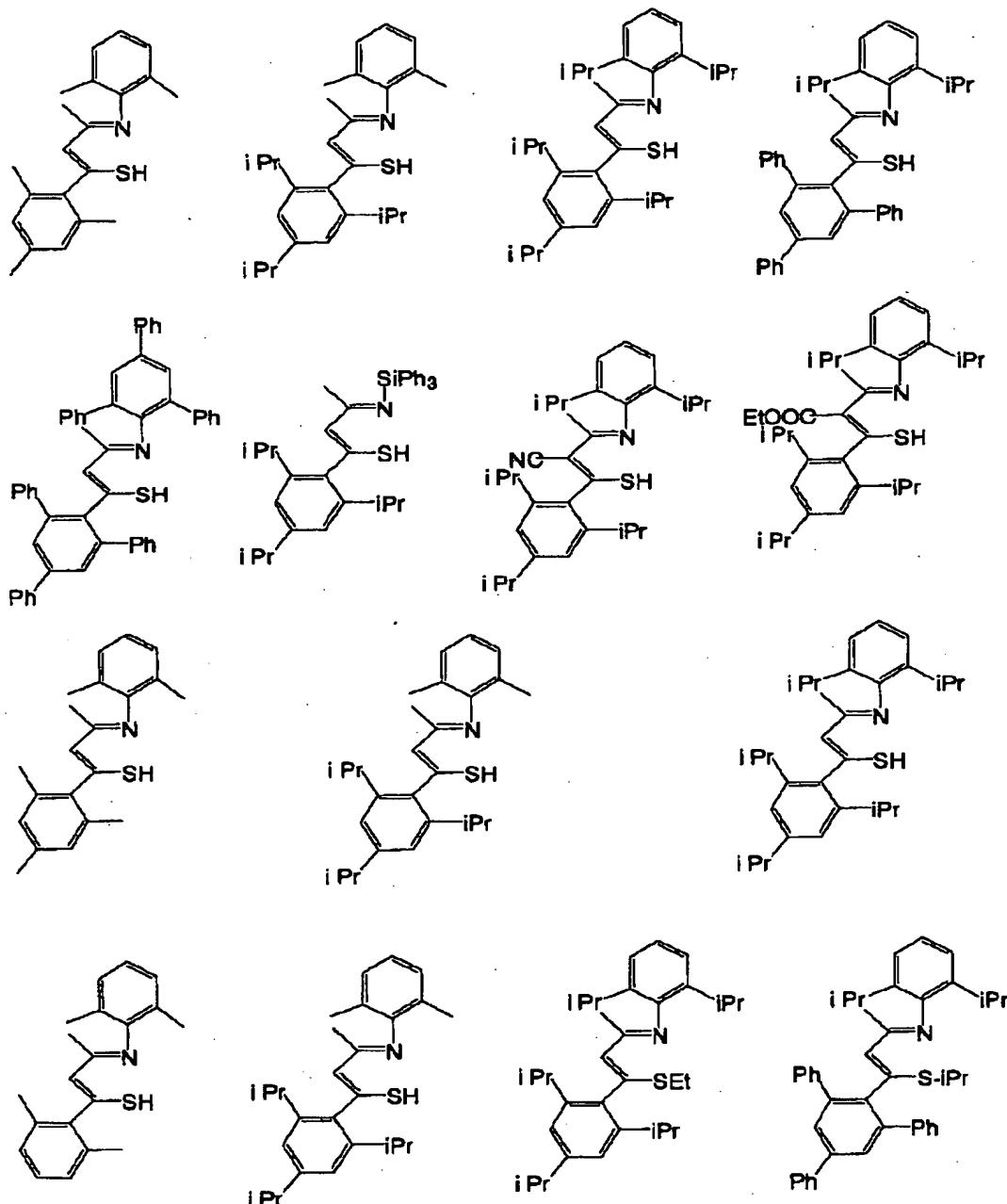
【0066】

【化 1 7】



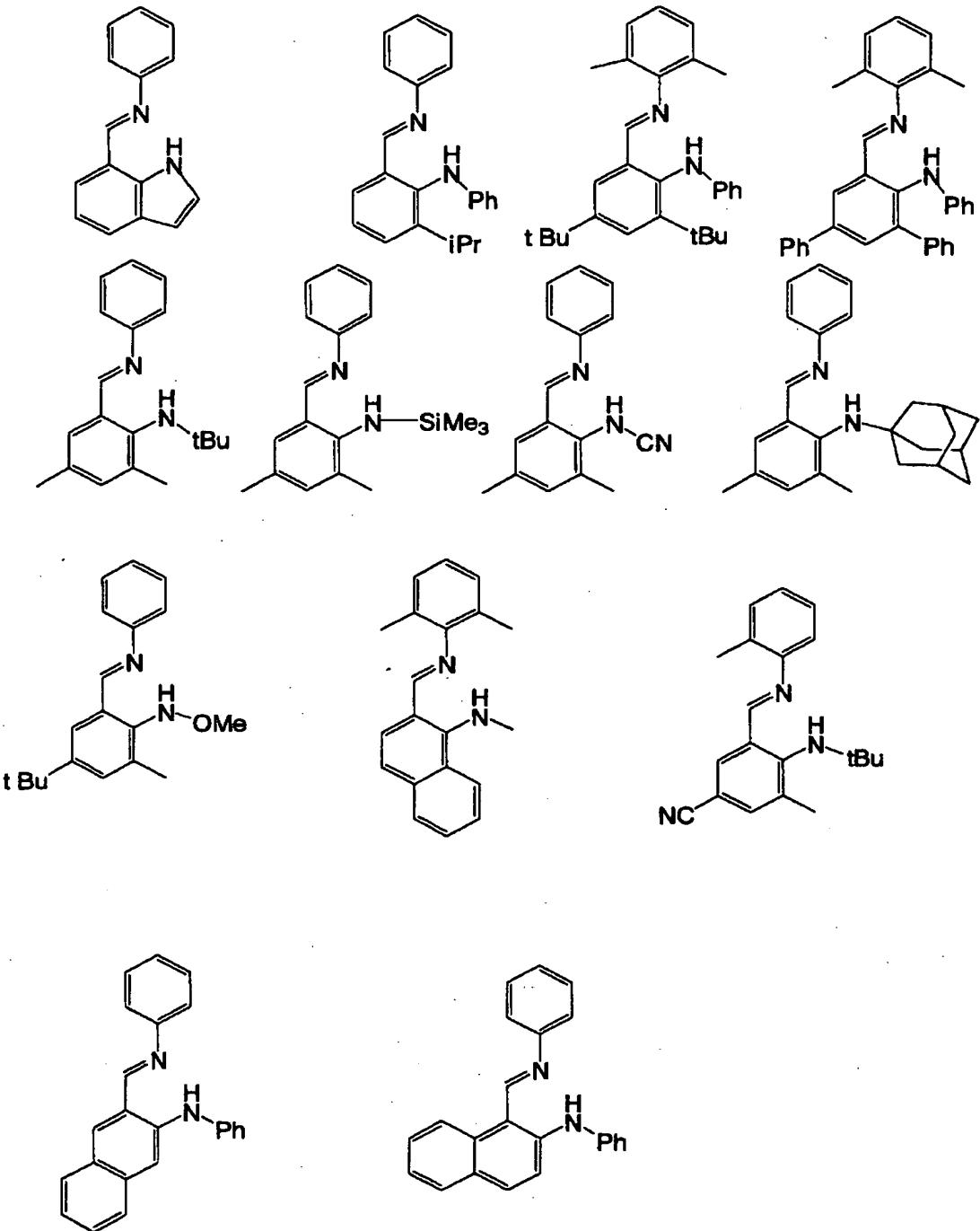
【0067】

【化18】



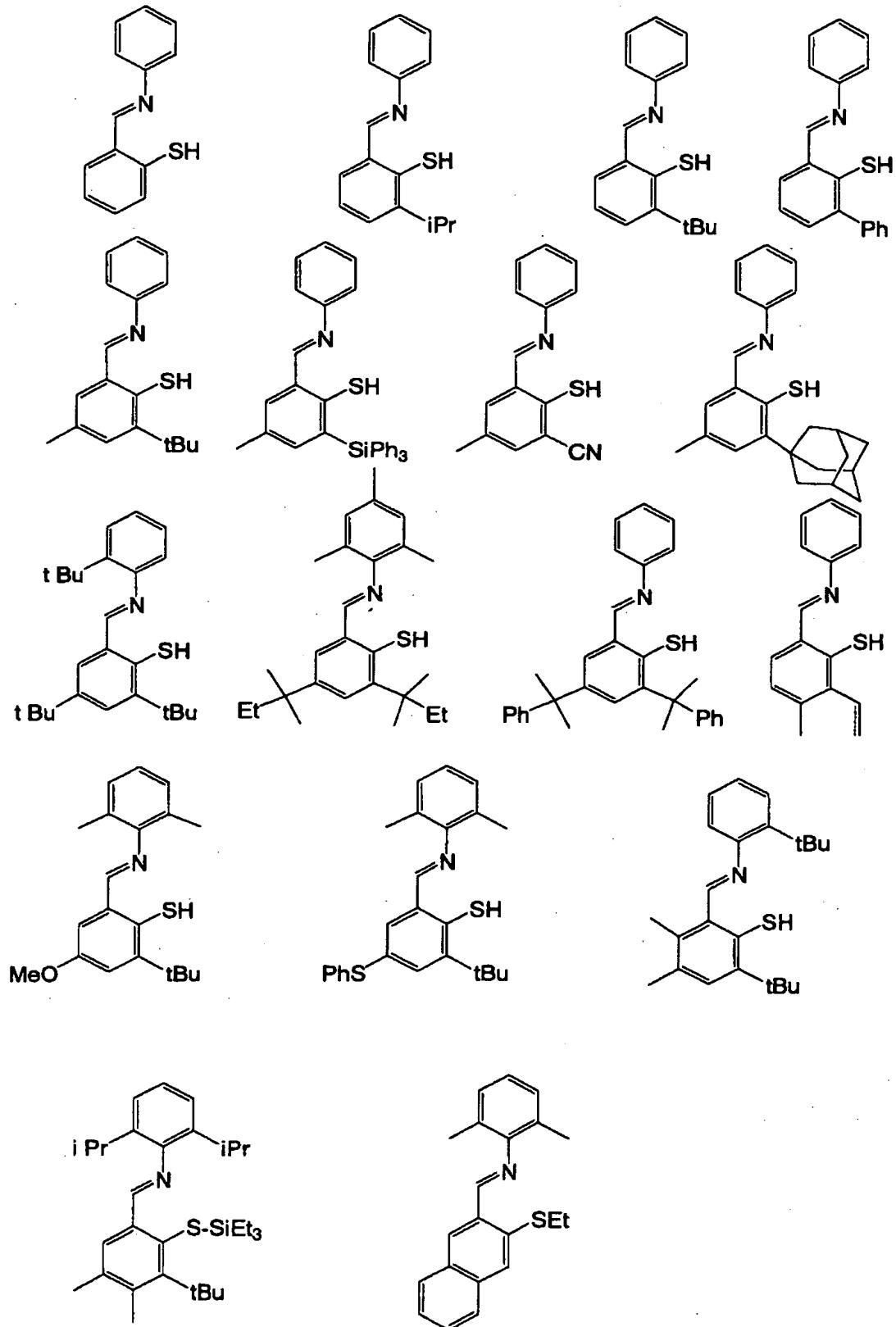
【0068】

【化19】



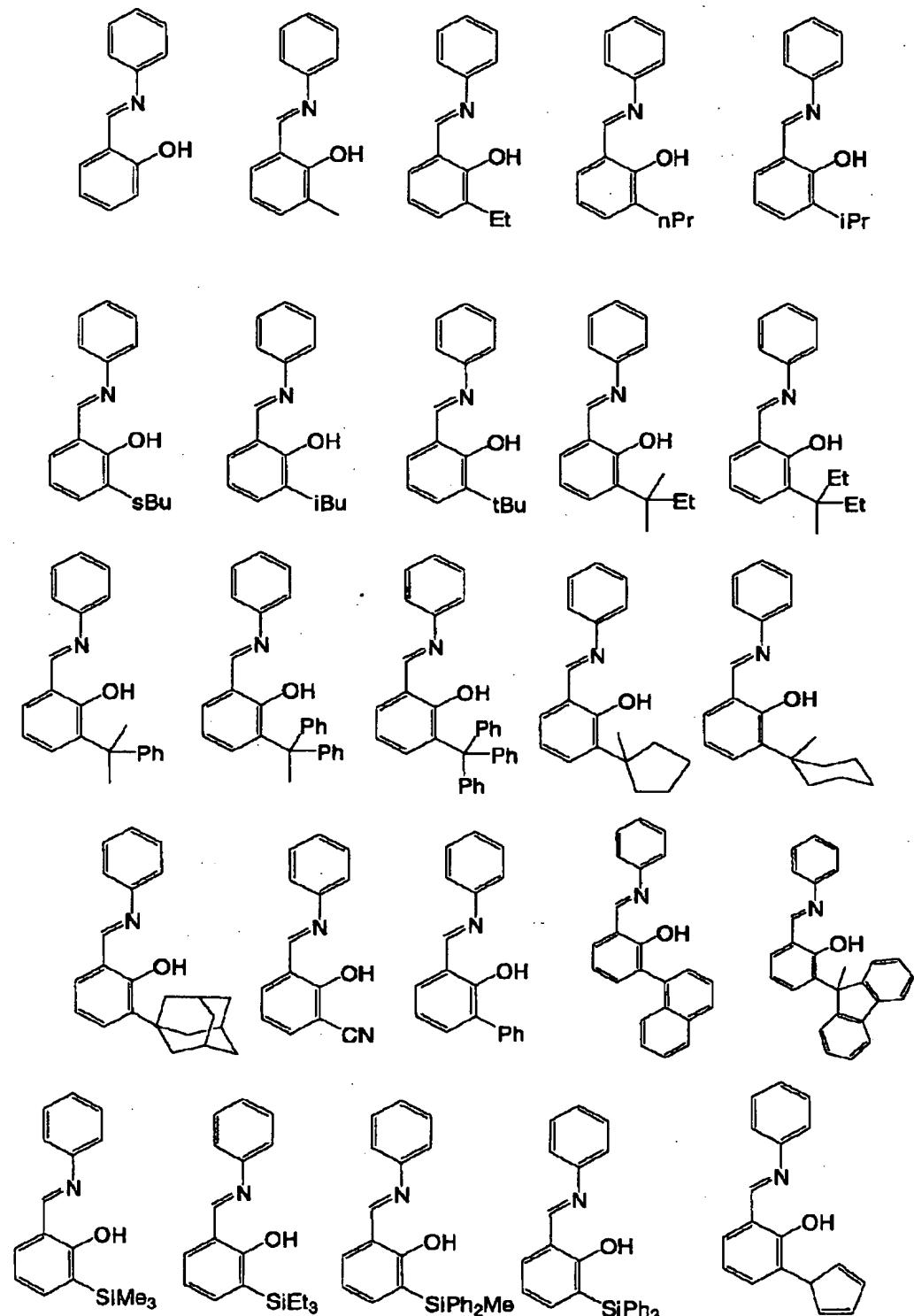
【0069】

【化20】



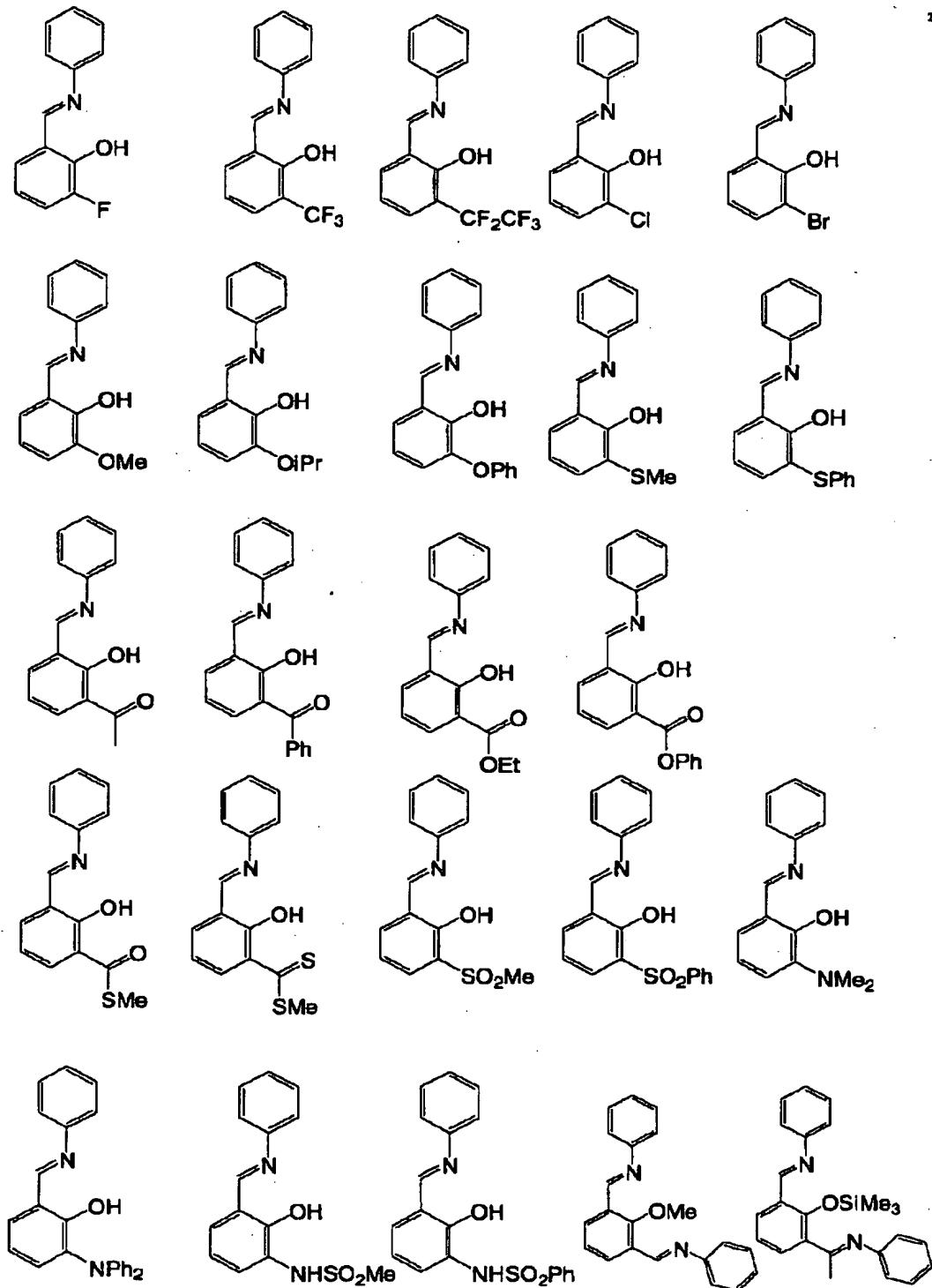
【0070】

【化21】



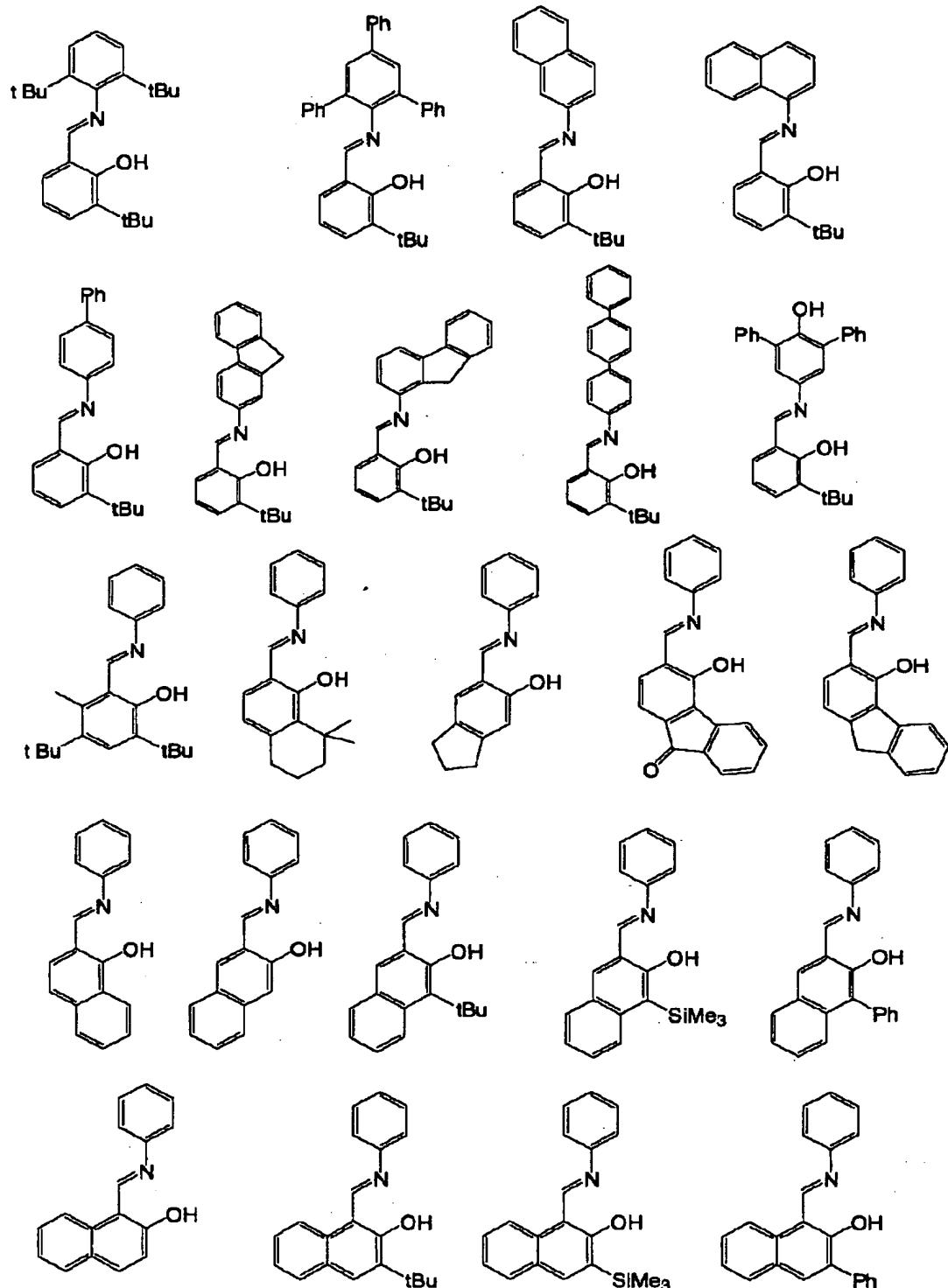
【0071】

【化22】



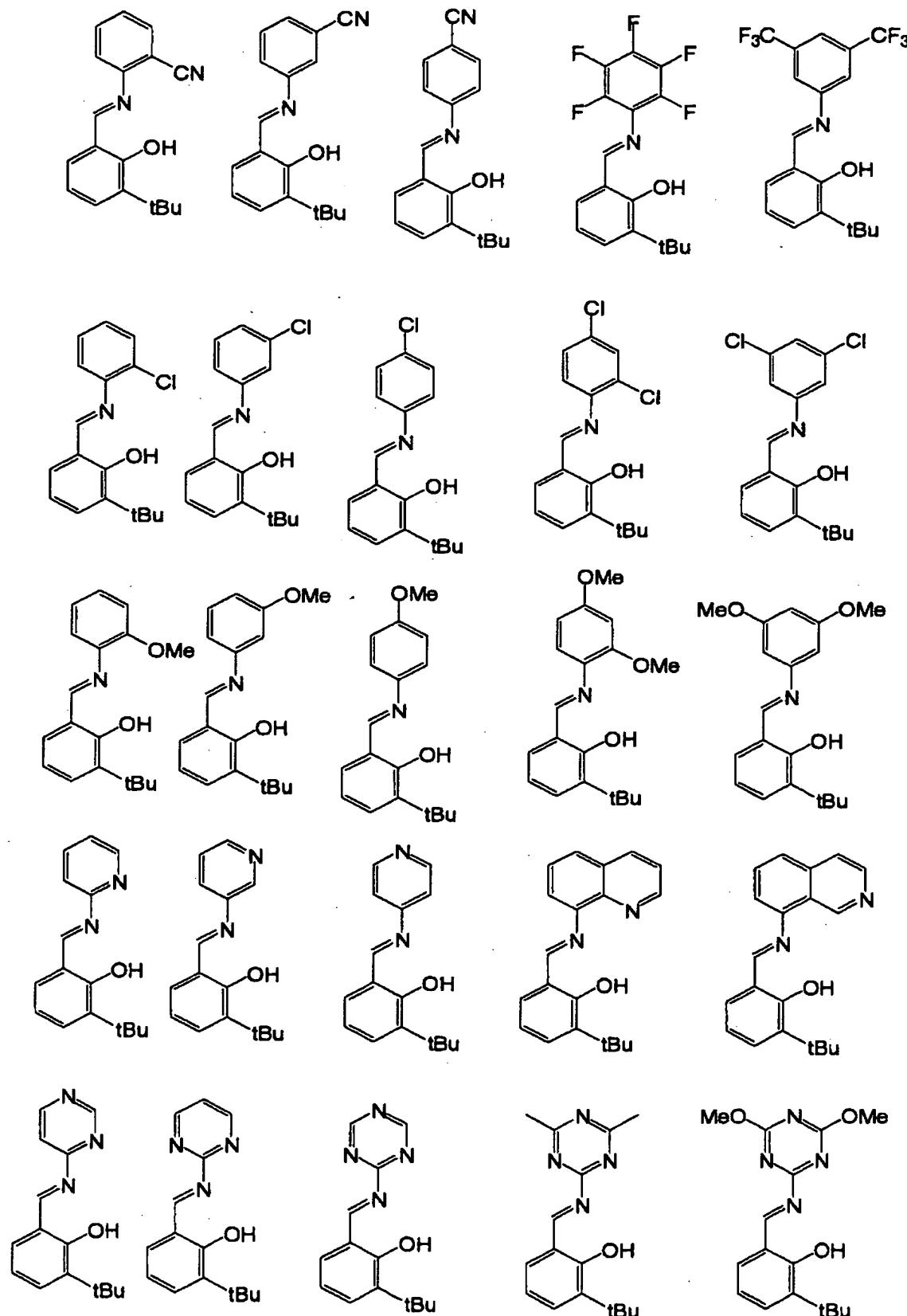
【0072】

【化23】



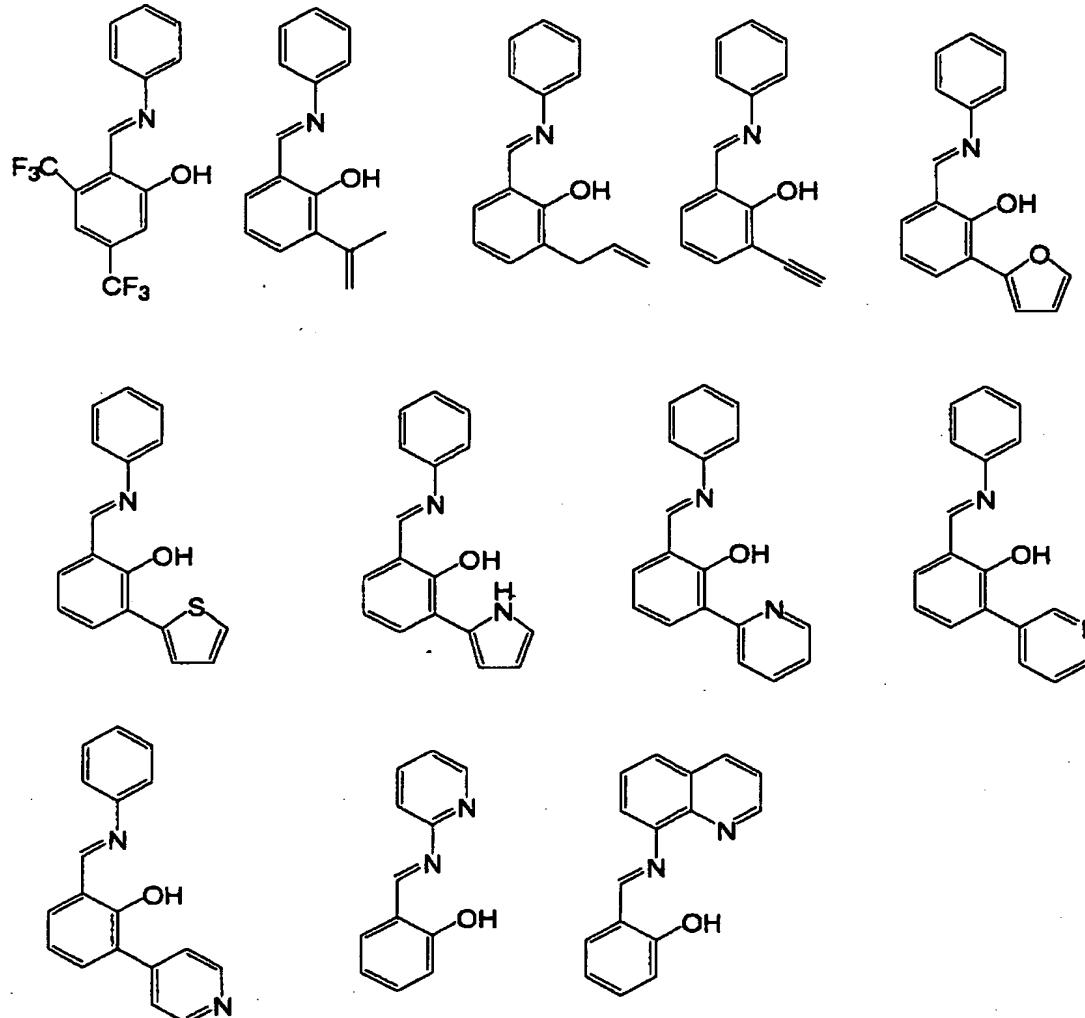
【0073】

【化24】



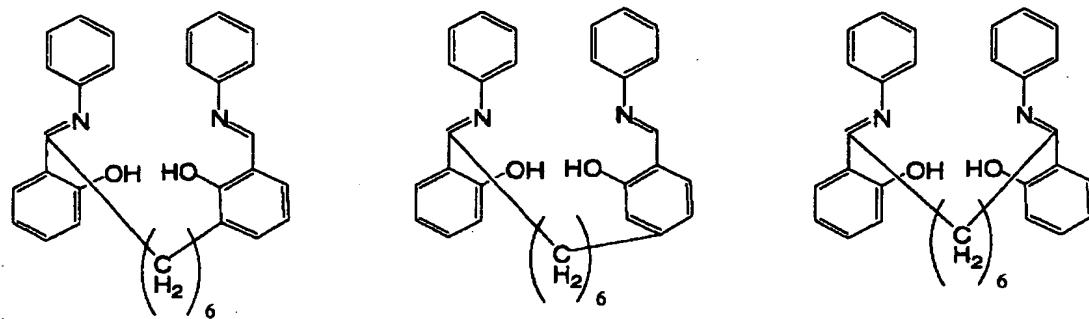
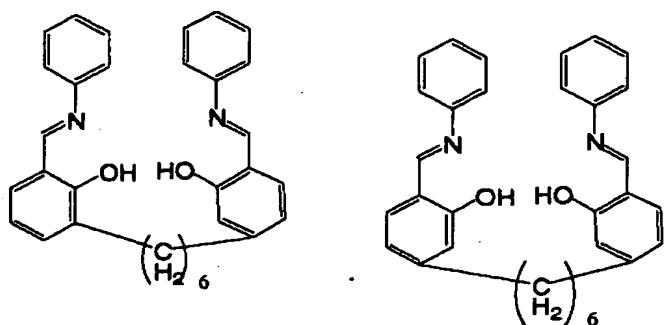
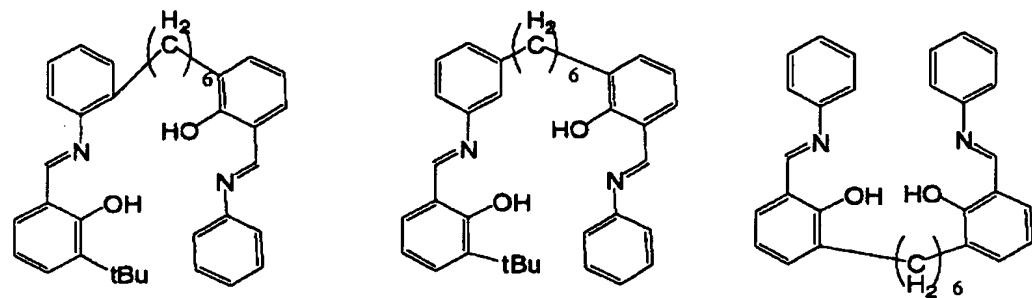
【0074】

【化25】



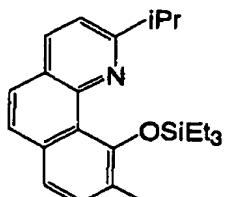
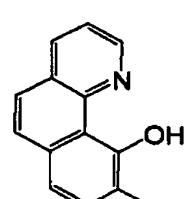
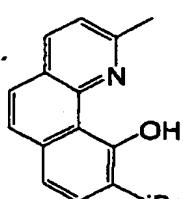
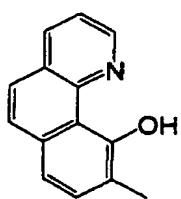
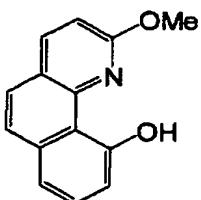
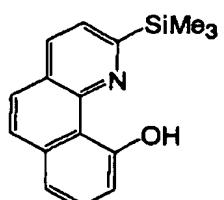
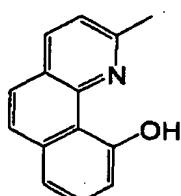
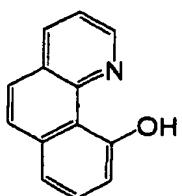
【0075】

【化26】



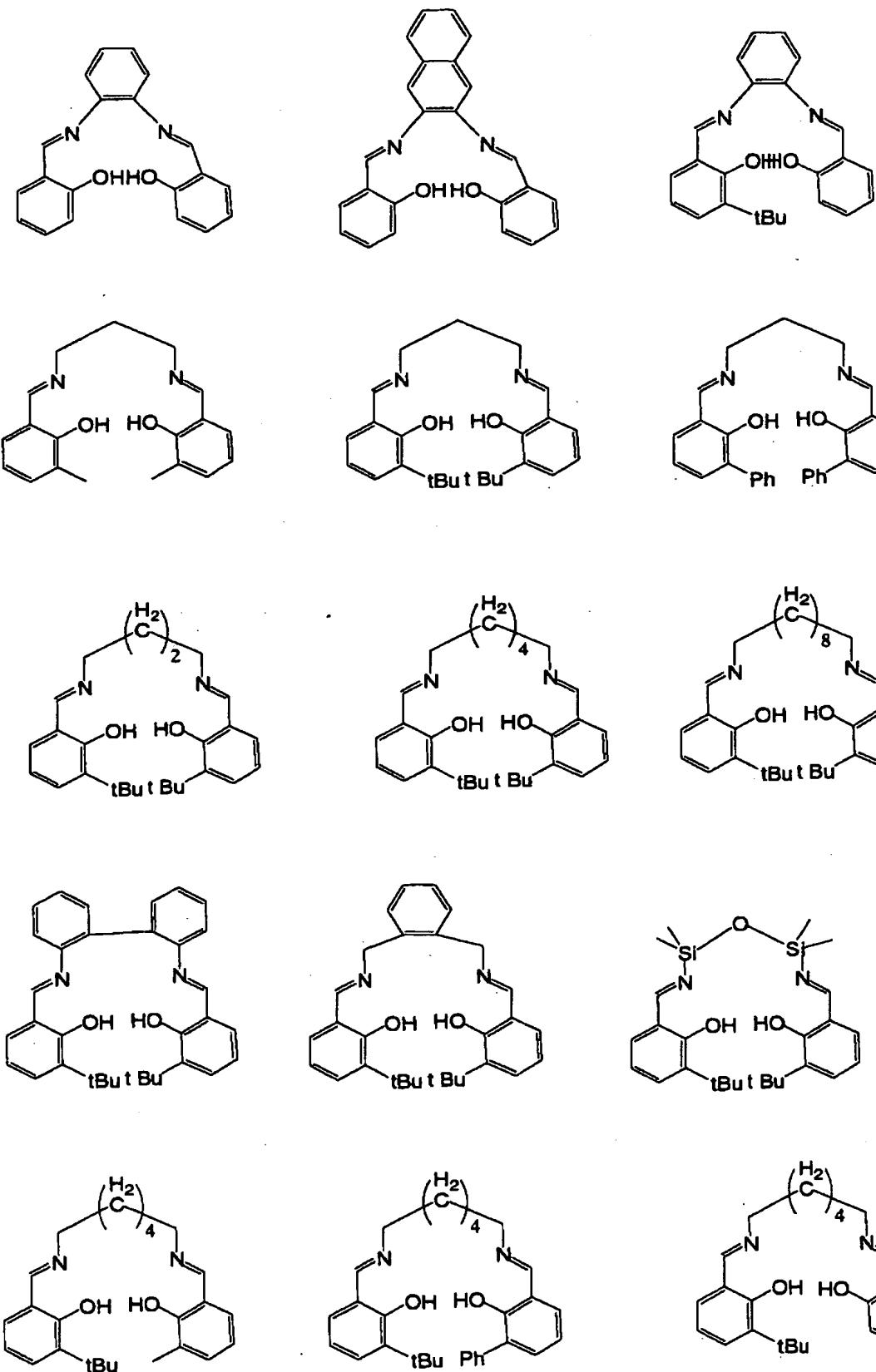
【0076】

【化27】



【0077】

【化28】



【0078】

上記遷移金属化合物（C）と上記一般式（I）で表される化合物（化合物（I））との反応は、例えば以下のようにして行われる。

すなわち遷移金属化合物（C）と化合物（I）とを溶媒の存在下に低温下で混合し、-78℃から室温、または還流条件下で、約1~48時間攪拌する。

溶媒としては、このような反応に通常用いられる溶媒を使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）などの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒などが好ましく使用される。

【0079】

また化合物（I）が一般式（I）中のR⁵が水素原子であって活性水素基を持つ場合は、化合物（I）と塩基とを接触させて塩を調製したり、化合物（I）とケイ素化合物と接触させてケイ素化合物としたりした後に、遷移金属化合物（C）と反応させることもできる。この場合に使用する塩基としては、例えばn-ブチルリチウム、水素化ナトリウムなどの塩基性アルカリ金属化合物；臭素化エチルマグネシウムなどの塩基性アルカリ土類金属化合物；トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基などが例示される。またケイ素化合物としては、例えばトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライドなどのアルキルシリルクロライドなどが例示される。

【0080】

遷移金属化合物（C）と化合物（I）とを反応させることにより、上記一般式（c）中のXの少なくとも一部が、化合物（I）由来の配位子に置換されるが、この配位子の数は、遷移金属化合物（C）と化合物（I）との仕込み比を変えることにより調整することができる。

遷移金属化合物（C）と化合物（I）とを反応させるとときのモル比は、遷移金属化合物（C）1モルに対し化合物（I）が通常1~6モル、好ましくは1~4モルである。

【0081】

また、反応に際しては2種類以上の化合物（I）を用いてもよく、反応途中で異なる種類の化合物（I）を逐次的に加えてよい。このようにすると複数の種

類の配位子が遷移金属に配位する化合物を合成することができる。遷移金属化合物に配位する配位子の割合は、2種類以上の化合物（I）の仕込み比を変えることで調整することができる。

【0082】

さらに化合物（I）においてR¹～R⁴およびR⁶のいずれかが水素原子である場合には、反応の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

反応生成物（A1）の組成、構造は、元素分析、X線結晶構造解析、マススペクトル、NMR、IRなどで分析することにより確認することができる。

【0083】

このようにして得られた反応生成物（A1）には、後述する遷移金属化合物（IV）が含まれており、上記一般式（c）中のXの一部が化合物（I）由来の配位子に置換された化合物（化合物（A1-a））、未反応の遷移金属化合物（C）、化合物（I）などが含まれる場合がある。

この反応生成物（A1）は反応後、精製操作を行うことなく混合物のまま用いることもできるし、蒸留や再結晶などの精製操作により精製してから用いることもできる。

【0084】

また得られた反応生成物（A1）に含まれる化合物中の金属を、周期表第4、5、6および11族から選ばれる別の遷移金属と常法により交換することも可能である。

さらに反応生成物（A1）中の化合物（A1-a）に含まれる化合物（I）由来の配位子以外の置換基をさらに変換すること、例えば残存しているハロゲン基を炭化水素基に変換したり、アミド基をハロゲン基に変換したりすることも可能である。

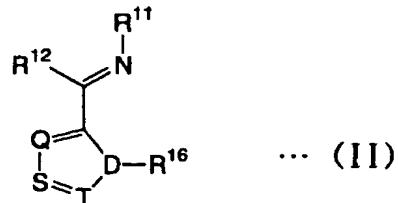
【0085】

反応生成物（A2）

触媒成分（A2）は上記一般式（c）で表される遷移金属化合物（C）と下記一般式（II）で表される化合物との反応生成物である。

【0086】

【化29】



【0087】

一般式 (II) 中、D は窒素原子またはリン原子を示す。

Q は窒素原子 (=N-) もしくはリン原子 (=P-) 、または置換基 R¹³ で置換された炭素原子 (=C (R¹³) -) を示す。

S は窒素原子 (-N=) もしくはリン原子 (-P=) 、または置換基 R¹⁴ で置換された炭素原子 (-C (R¹⁴) =) を示す。

【0088】

T は窒素原子 (=N-) もしくはリン原子 (=P-) 、または置換基 R¹⁵ で置換された炭素原子 (=C (R¹⁵) -) を示す。

R¹¹～R¹⁶ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の R¹～R⁶ と同義である。

これら R¹¹～R¹⁶ において、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ケイ素含有基およびリン含有基は、その基を特徴づける原子団が、式 (II) の N や、炭素原子、Q、S、T 中の炭素原子、あるいは D と直接結合するような基であることが好ましい。

R¹¹～R¹⁶ は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または異原子（例えば窒素原子など）を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

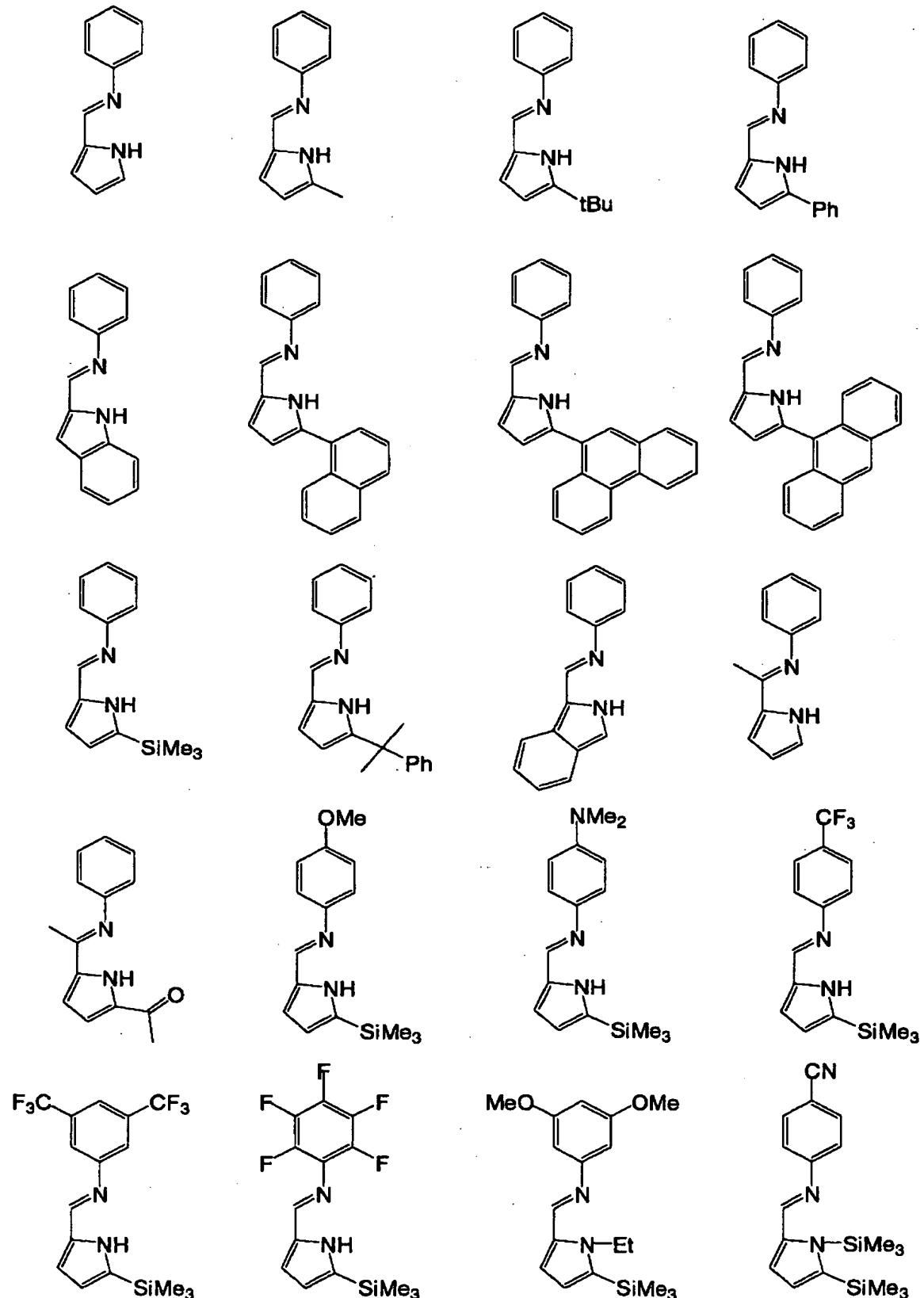
【0089】

上記一般式 (II) で表される化合物のうち、特に R¹⁶ が水素原子である化合物が好ましい。

このような一般式 (II) で表される化合物としては以下のような化合物が挙げられる。

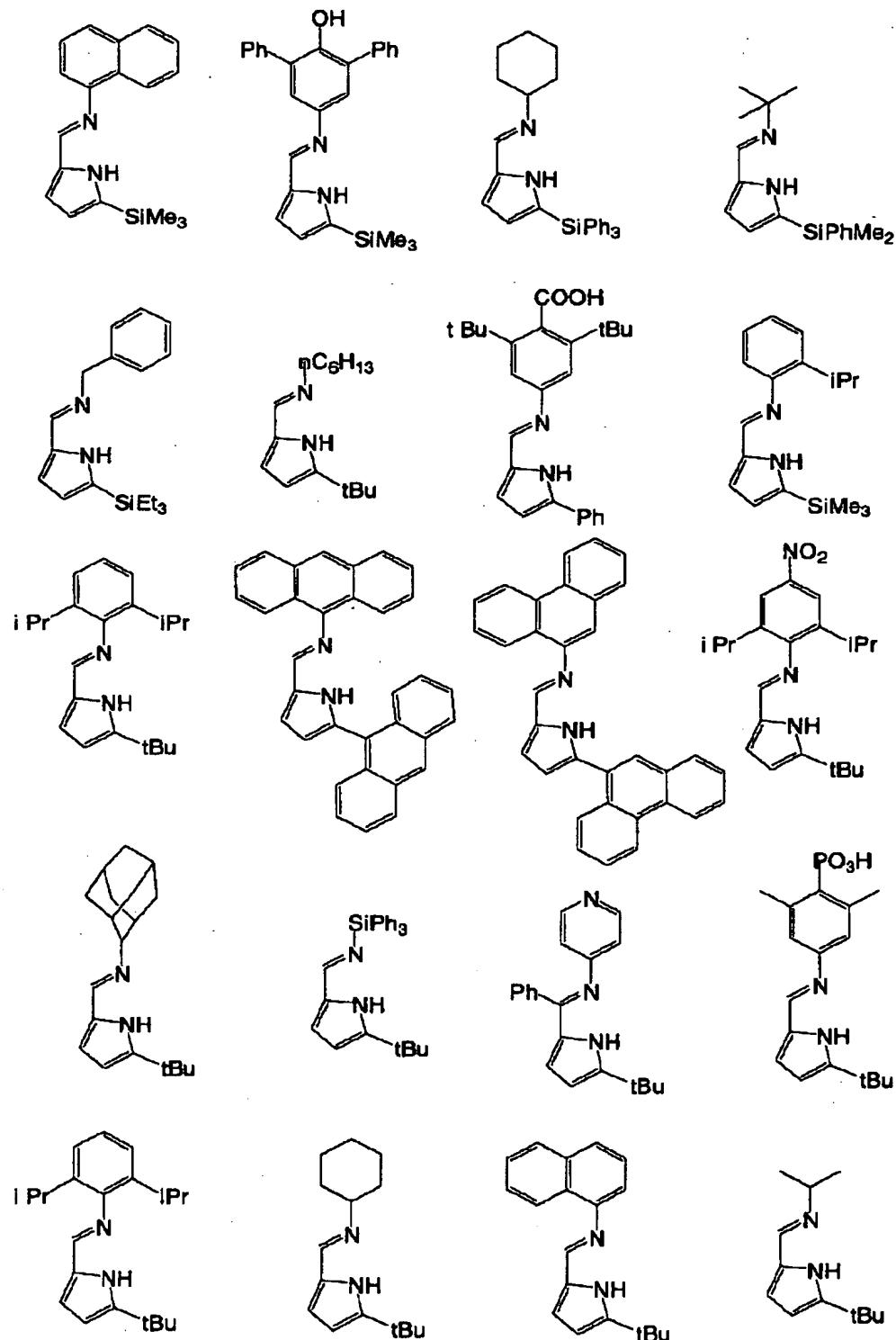
【0090】

【化30】



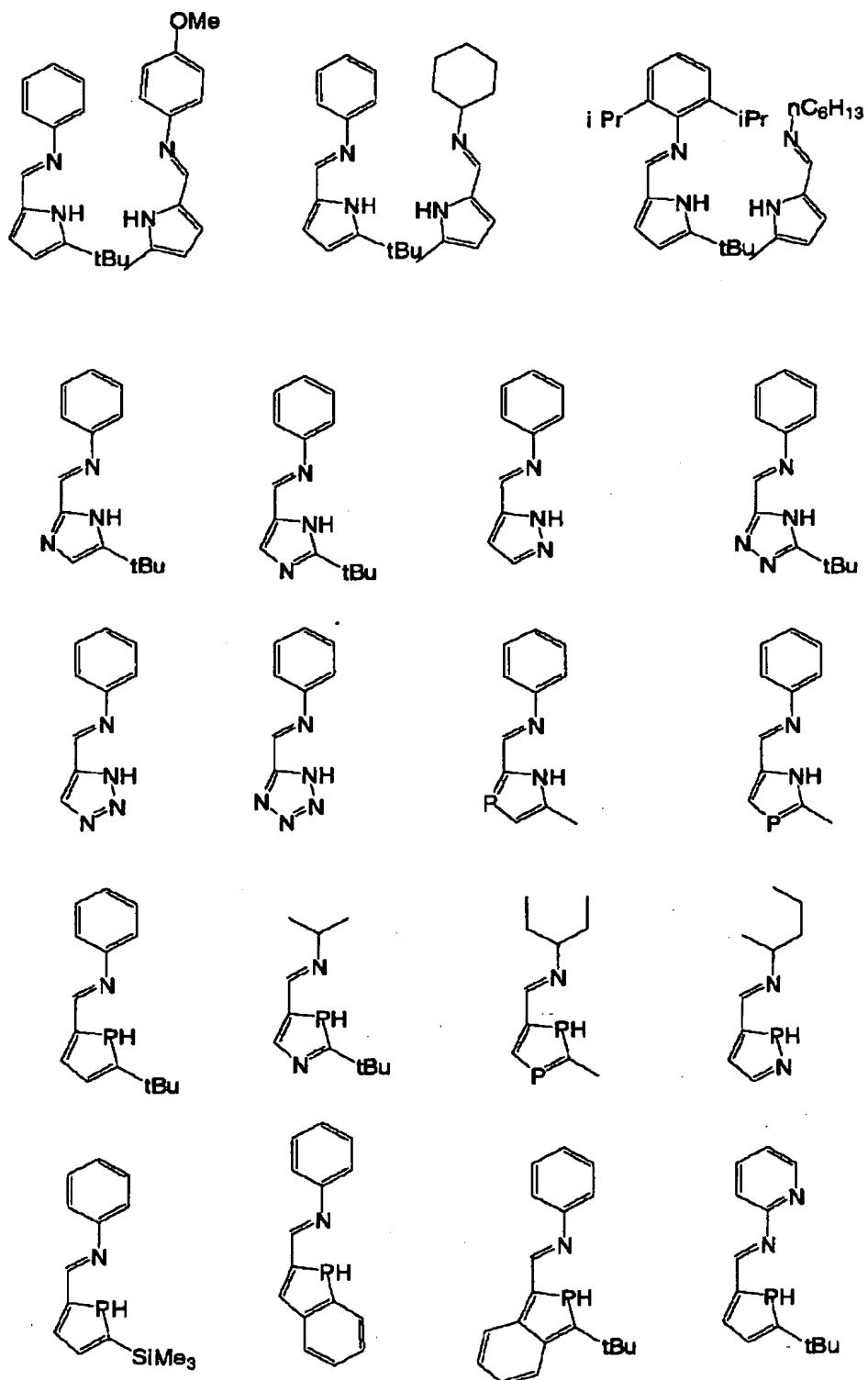
【0091】

【化31】



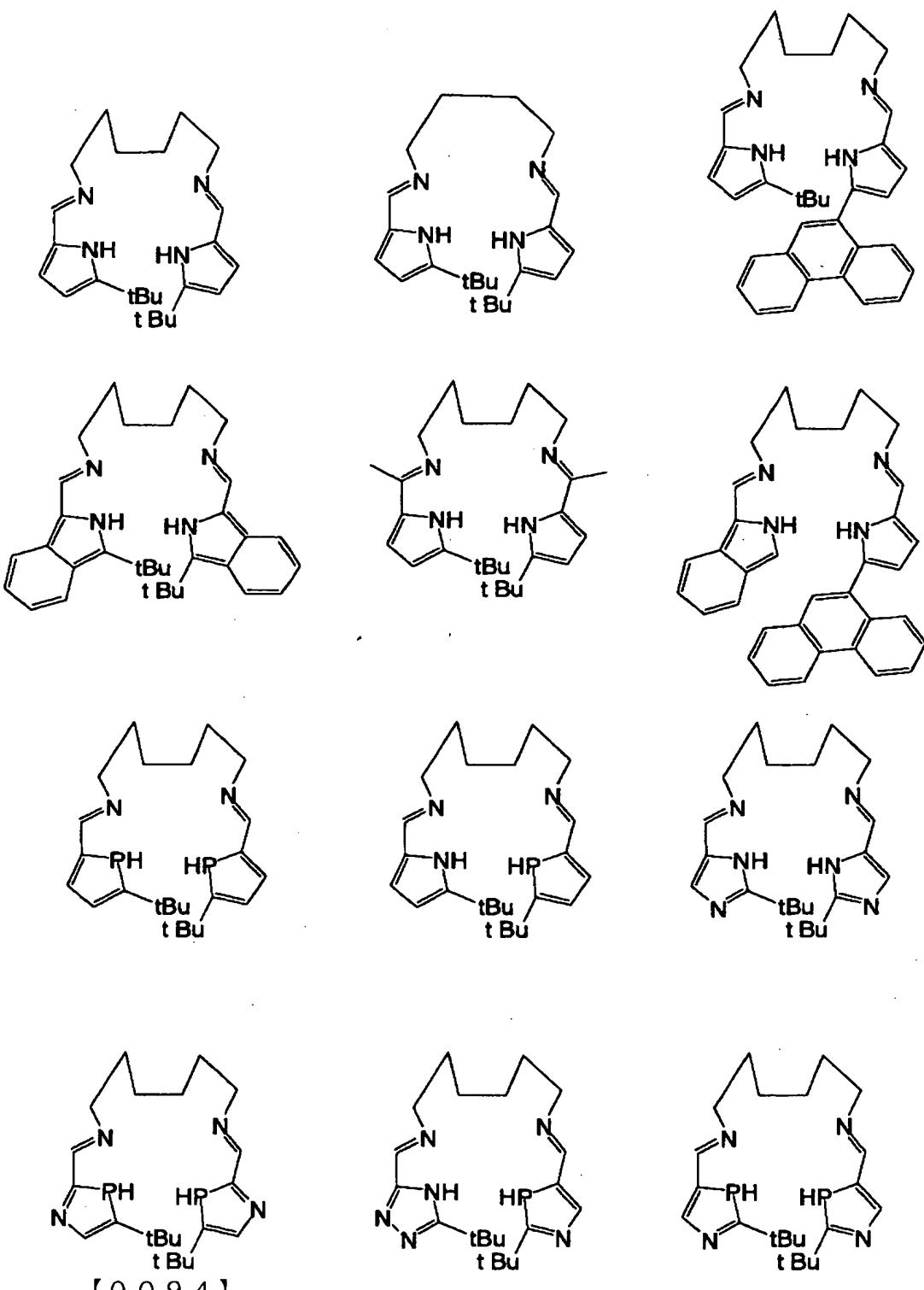
【0092】

【化32】



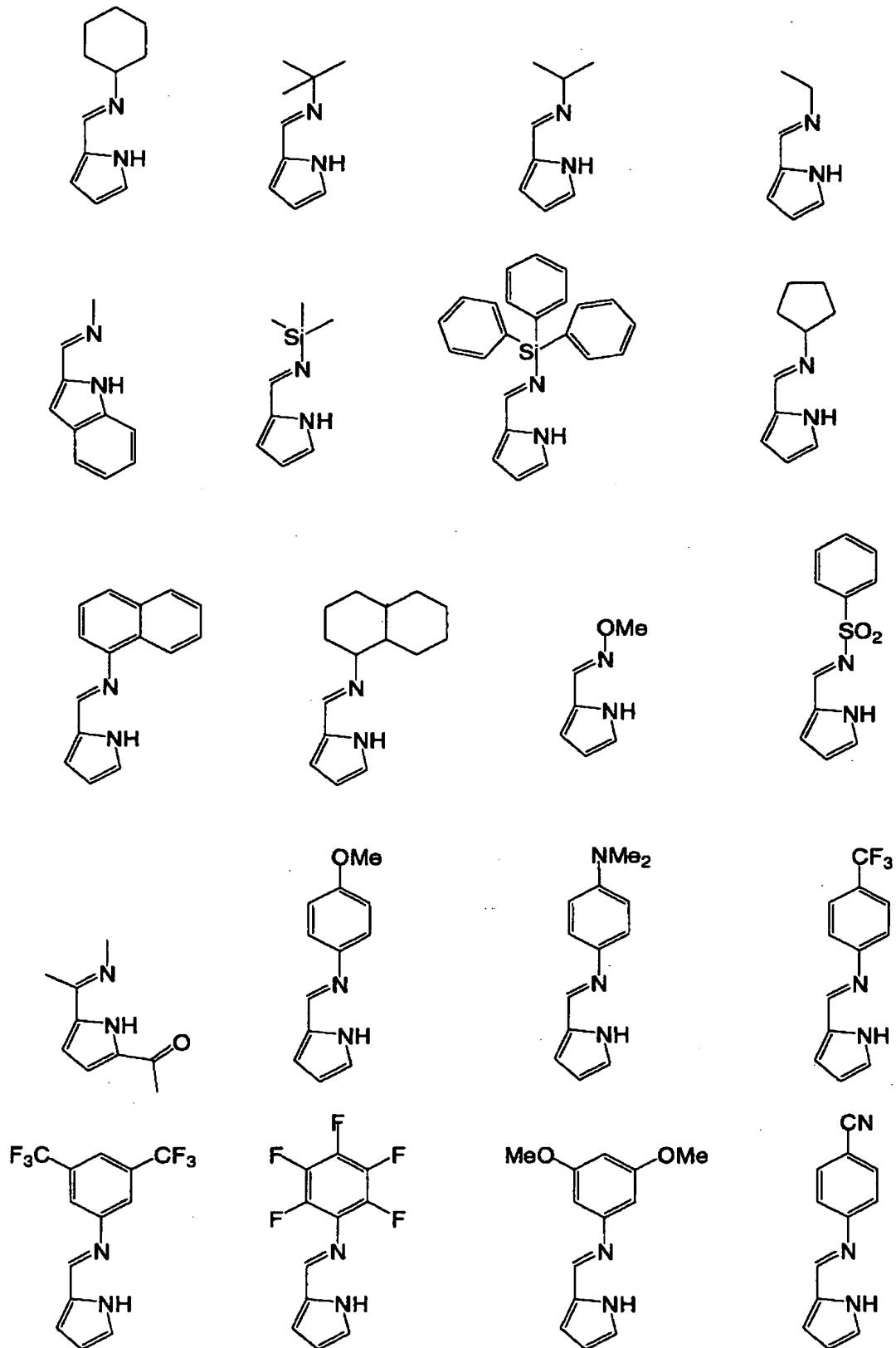
【0093】

【化33】



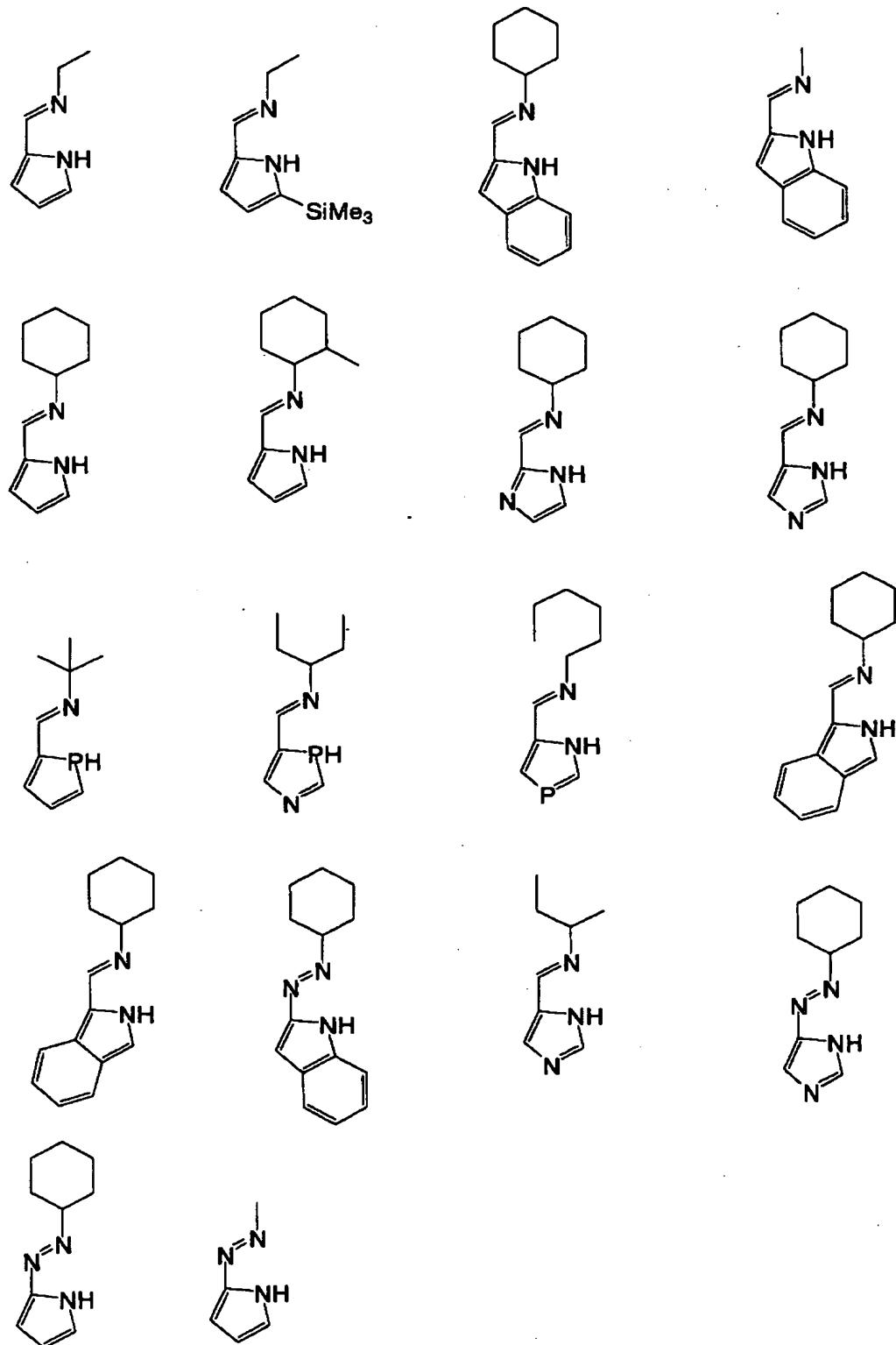
【0094】

【化34】



【0095】

【化35】



【0096】

上記遷移金属化合物（C）と上記一般式（II）で表される化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

すなわち遷移金属化合物（C）と化合物（II）とを溶媒の存在下に低温下で混合し、-78℃から室温、または還流条件下で、約1~48時間攪拌する。

溶媒としては、上記反応生成物（A1）の調製に用いられる溶媒と同様のものが使用される。

【0097】

また化合物（II）が一般式（II）中のR¹⁶が水素原子であって活性水素基を持つ場合は、化合物（II）と塩基とを接触させて塩を調製したり、化合物（II）とケイ素化合物と接触させてケイ素化合物としたりした後に、遷移金属化合物（C）と反応させることもできる。この場合に使用する塩基およびケイ素化合物としては、上記反応生成物（A1）の調製に用いられるものと同様のものが例示される。

【0098】

遷移金属化合物（C）と化合物（II）とを反応させることにより、上記一般式（c）中のXの少なくとも一部が、化合物（II）由来の配位子に置換されるが、この配位子の数は、遷移金属化合物（C）と化合物（II）との仕込み比を変えることにより調整することができる。

遷移金属化合物（C）と化合物（II）とを反応させるとときのモル比は、遷移金属化合物（C）1モルに対し化合物（II）が通常1~6モル、好ましくは1~4モルである。

【0099】

また、反応に際しては2種類以上の化合物（II）を用いてもよく、反応途中で異なる種類の化合物（II）を逐次的に加えてもよい。このようにすると複数の種類の配位子が遷移金属に配位する化合物を合成することができる。遷移金属化合物に配位する配位子の割合は、2種類以上の化合物（II）の仕込み比を変えることで調整することができる。

【0100】

さらに化合物（II）においてR¹¹~R¹⁵のいずれかが水素原子である場合には

、反応の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

反応生成物（A2）の組成、構造は、元素分析、X線結晶構造解析、マススペクトル、NMR、IRなどで分析することにより確認することができる。

このようにして得られた反応生成物（A2）には、後述する遷移金属化合物（V）が含まれており、上記一般式（c）中のXの一部が化合物（II）由来の配位子に置換された化合物（化合物（A2-a））、未反応の遷移金属化合物（C）、化合物（II）などが含まれる場合がある。

【0101】

この反応生成物（A2）は反応後、精製操作を行うことなく混合物のまま用いることもできるし、蒸留や再結晶などの精製操作により精製してから用いることもできる。

また得られた反応生成物（A2）に含まれる化合物中の金属を、周期表第4、5、6および11族から選ばれる別の遷移金属と常法により交換することも可能である。

【0102】

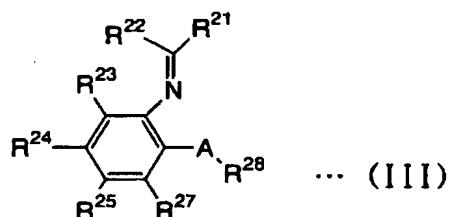
さらに反応生成物（A2）中の化合物（A2-a）に含まれる化合物（II）由来の配位子以外の置換基をさらに変換すること、例えば残存しているハロゲン基を炭化水素基に変換したり、アミド基をハロゲン基に変換したりすることも可能である。

反応生成物（A3）

触媒成分（A3）は上記一般式（c）で表される遷移金属化合物（C）と下記一般式（III）で表される化合物との反応生成物である。

【0103】

【化36】



【0104】

一般式 (III) 中、A は酸素原子 (-O-)、イオウ原子 (-S-) もしくはセレン原子 (-Se-)、または置換基 R²⁶ を有する窒素原子 (-N(R²⁶)-) を示す。

R²¹～R²⁸ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の R¹～R⁶ と同義である。

これらの R²¹～R²⁸ において、ヘテロ含有基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、ケイ素含有基およびリン含有基は、その基を特徴づける原子団が、式 (III) の N や炭素原子、A と直接結合するような基であることが好ましい。

【0105】

R²¹～R²⁸ は、これらのうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または異原子（例えば窒素原子など）を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

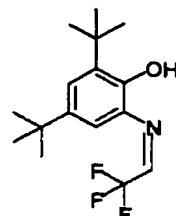
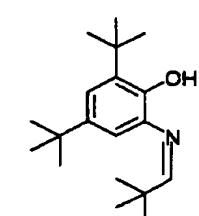
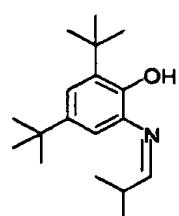
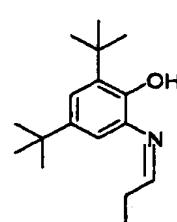
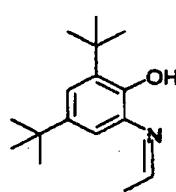
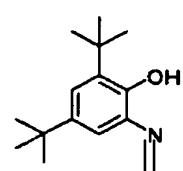
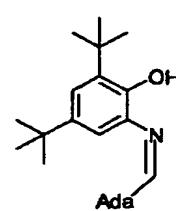
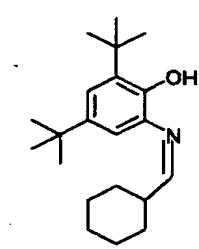
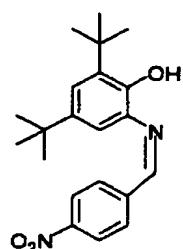
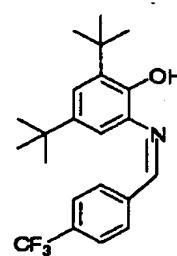
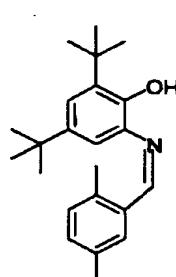
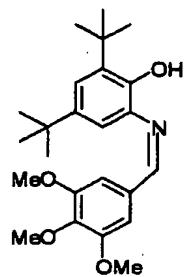
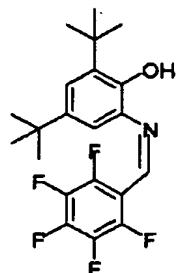
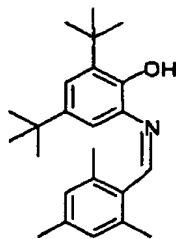
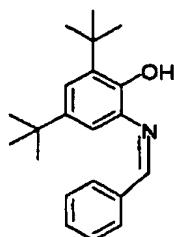
上記一般式 (III) で表される化合物のうち、特に R²⁸ が水素原子である化合物が好ましい。

【0106】

このような一般式 (III) で表される化合物としては以下のようないかが挙げられる。

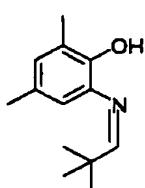
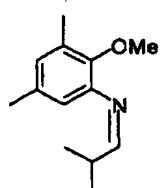
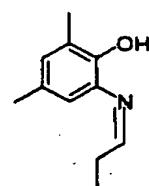
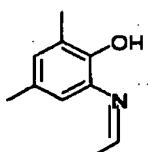
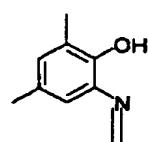
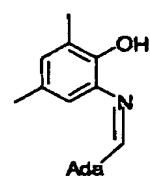
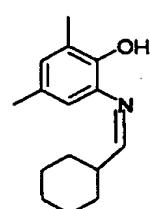
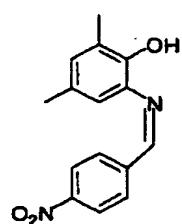
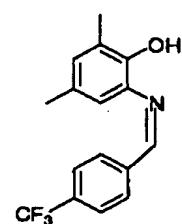
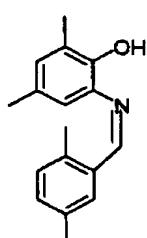
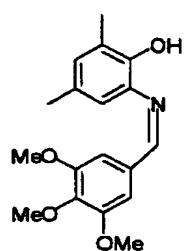
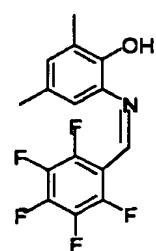
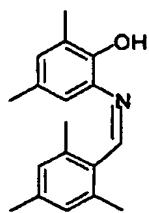
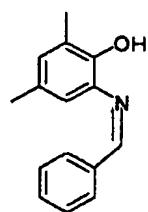
【0107】

【化37】



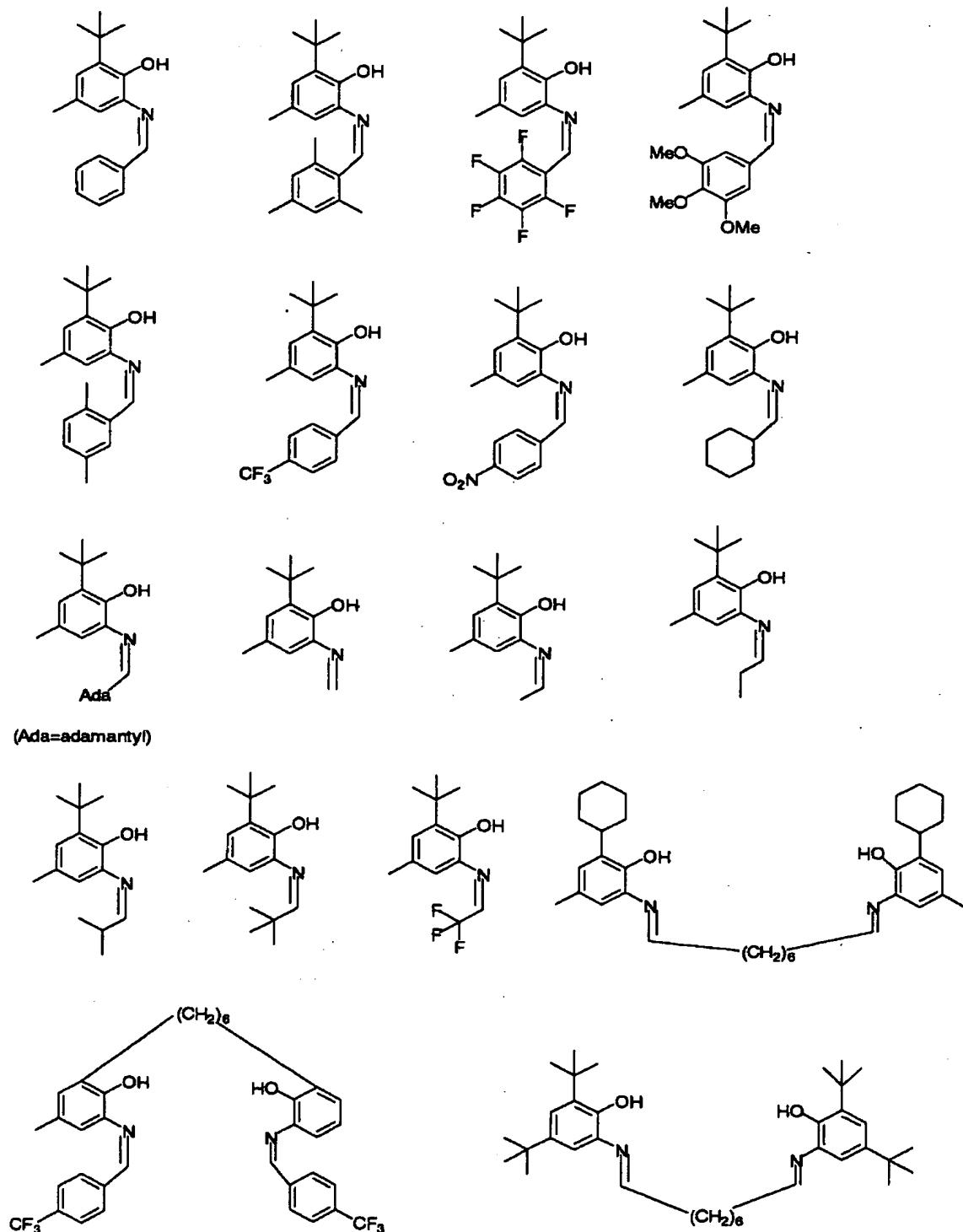
【0108】

【化38】



【0109】

【化39】



【0110】

上記遷移金属化合物（C）と上記一般式（III）で表される化合物との反応は
、例えば以下のようにして行われる。

すなわち遷移金属化合物（C）と化合物（III）とを溶媒の存在下に低温下で混合し、-78℃から室温、または還流条件下で、約1~48時間攪拌する。

溶媒としては、上記反応生成物（A1）の調製に用いられる溶媒と同様のものが使用される。

【0111】

また化合物（III）が一般式（III）中のR²⁸が水素原子であって活性水素基を持つ場合は、化合物（III）と塩基とを接触させて塩を調製したり、化合物（III）とケイ素化合物と接触させてケイ素化合物としたりした後に、遷移金属化合物（C）と反応させることもできる。この場合に使用する塩基およびケイ素化合物としては、上記反応生成物（A1）の調製に用いられるものと同様のものが例示される。

【0112】

遷移金属化合物（C）と化合物（III）とを反応させることにより、上記一般式（c）中のXの少なくとも一部が、化合物（III）由来の配位子に置換されるが、この配位子の数は、遷移金属化合物（C）と化合物（III）との仕込み比を変えることにより調整することができる。

遷移金属化合物（C）と化合物（III）とを反応させるときのモル比は、遷移金属化合物（C）1モルに対し化合物（III）が通常1~6モル、好ましくは1~4モルである。

【0113】

また、反応に際しては2種類以上の化合物（III）を用いてもよく、反応途中で異なる種類の化合物（III）を逐次的に加えてもよい。このようにすると複数の種類の配位子が遷移金属に配位する化合物を合成することができる。遷移金属化合物に配位する配位子の割合は、2種類以上の化合物（III）の仕込み比を変えることで調整することができる。

【0114】

さらに化合物（III）においてR²¹~R²⁷いずれかが水素原子である場合には、反応の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することもできる。

反応生成物（A3）の組成、構造は、元素分析、X線結晶構造解析、マススペ

クトル、NMR、IRなどで分析することにより確認することができる。

このようにして得られた反応生成物(A3)には、後述する遷移金属化合物(VI)が含まれており、上記一般式(c)中のXの一部が化合物(III)由来の配位子に置換された化合物(化合物(A3-a))、未反応の遷移金属化合物(C)、化合物(III)などが含まれる場合がある。

【0115】

この反応生成物(A3)は反応後、精製操作を行うことなく混合物のまま用いることもできるし、蒸留や再結晶などの精製操作により精製してから用いることもできる。

また得られた反応生成物(A3)に含まれる化合物中の金属を、周期表第4、5、6および11族から選ばれる別の遷移金属と常法により交換することも可能である。

【0116】

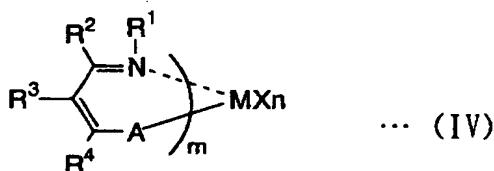
さらに反応生成物(A3)中の化合物(A3-a)に含まれる化合物(III)由来の配位子以外の置換基をさらに変換すること、例えば残存しているハロゲン基を炭化水素基に変換したり、アミド基をハロゲン基に変換したりすることも可能である。

遷移金属化合物(A4)

遷移金属化合物(A4)は下記一般式(IV)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる属遷移金属の化合物である。

【0117】

【化40】



【0118】

(式中、N…Mにおける原子間の…は配位結合していることを示すが、本発明では配位していないものも含まれる。)

上記一般式(IV)中、Mは上記一般式(c)中のMと同義であり、特にチタン、バナジウム、クロム、銅の原子が好ましい。

mは、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数である。

【0119】

Aは、上記一般式(I)中のAと同義である。

$R^1 \sim R^4$ および R^6 は、上記一般式(I)中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。

$R^1 \sim R^4$ および R^6 は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、例えば窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。さらに、mが複数のときは、一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^4$ および R^6 のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^4$ および R^6 のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^6 同士は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0120】

nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

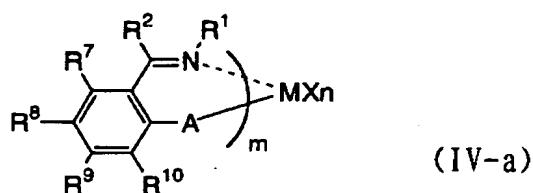
Xは、上記一般式(c)中のXと同義である。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0121】

上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物のうち、 R^3 と R^4 とが連結し芳香環を形成した化合物は下一般式(IV-a)で表される。

【0122】

【化41】



【0123】

上記一般式(IV-a)中、A、M、X、mおよびnは、それぞれ上記一般式(IV)中のA、M、X、mおよびnと同義である。

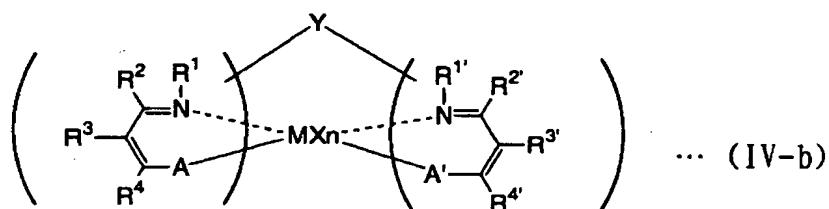
R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式(I)中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。また R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0124】

また、一般式(IV)で表される遷移金属化合物において、mが2でありいずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^4$ および R^6 のうちの一つの基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^4$ および R^6 のうちの一つの基が連結されている化合物としては例えば下記一般式(IV-b)で表される化合物がある。

【0125】

【化42】



【0126】

上記一般式(IV-b)中、A、M、Xおよびnはそれぞれ上記一般式(IV)中のA、M、Xおよびnと同義である。

$R^1 \sim R^4$ および R^6 は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式(I)中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。また $R^1 \sim R^4$ および R^6 はこれらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0127】

A'はAと同一でも異なっていてもよく、酸素原子(-O-)、イオウ原子(-S-)もしくはセレン原子(-Se-)、または結合基 $R^{6'}$ を有する窒素原子(-N($R^{6'}$)-)を示す。

$R^1 \sim R^4$ および $R^{6'}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式(I)中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。 $R^1 \sim R^4$ および $R^{6'}$ は、これらのうち

の2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。またR¹ないしR⁴およびR⁶と、R¹, ないしR⁴, およびR⁶, とは、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

【0128】

YはR¹～R⁴から選ばれる少なくとも一つの基と、R¹, ～R⁴, から選ばれる少なくとも一つの基とを結合する結合基または単結合である。結合基として特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。

【0129】

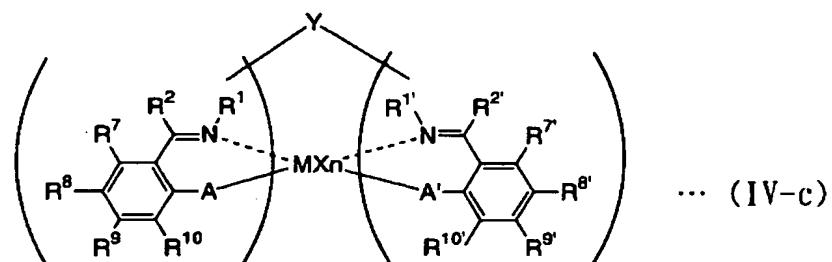
Yで示される結合基として具体的には、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などの中から選ばれる少なくとも1種の原子を含む基が挙げられ、具体的には-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子含有基；-NH-、-N(CH₃)₂-、-PH-、-P(CH₃)₂-などの窒素またはリン原子含有基；-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-C(CH₃)₂-などの炭素原子数1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基；-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基、-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などのスズ原子含有基；-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などのホウ素原子含有基などが挙げられる。

【0130】

上記一般式(IV-b)で表される化合物のうちR³とR⁴およびR³, とR⁴, が連結し芳香環を形成した化合物は下一般式(IV-c)で表される。

【0131】

【化43】



【0132】

上記一般式 (IV-c) 中、A、M、Xおよびnはそれぞれ上記一般式 (IV) 中のA、M、Xおよびnと同義である。

R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。また R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0133】

A' はAと同一でも異なっていてもよく、酸素原子(-O-)、イオウ原子(-S-)もしくはセレン原子(-Se-)、または結合基 R^6 、を有する窒素原子(-N(R^6)-)を示す。

R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。 R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ と、 R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ とは、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

【0134】

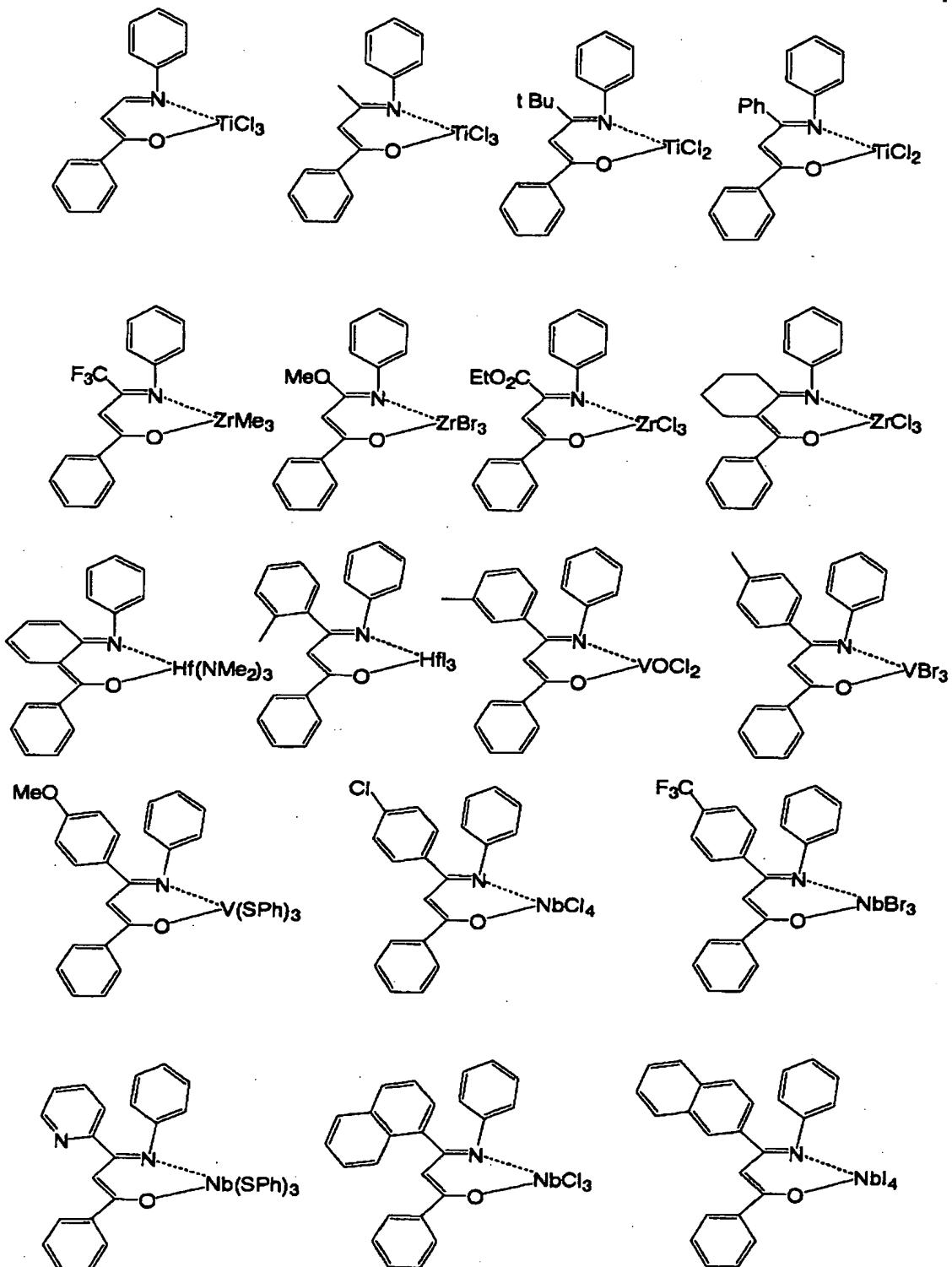
Yは R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ から選ばれる少なくとも一つの基と、 R^1 、 R^2 、 $R^6 \sim R^{10}$ から選ばれる少なくとも一つの基とを結合する結合基または単結合である。結合基は特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。Yが示す結合基として具体的には、上記一般式 (IV-b) 中のYと同様の基が挙げられる。

【0135】

以下に上記一般式 (IV) 、 (IV-a) 、 (IV-b) または (IV-c) で表される遷移
金属化合物を例示する。

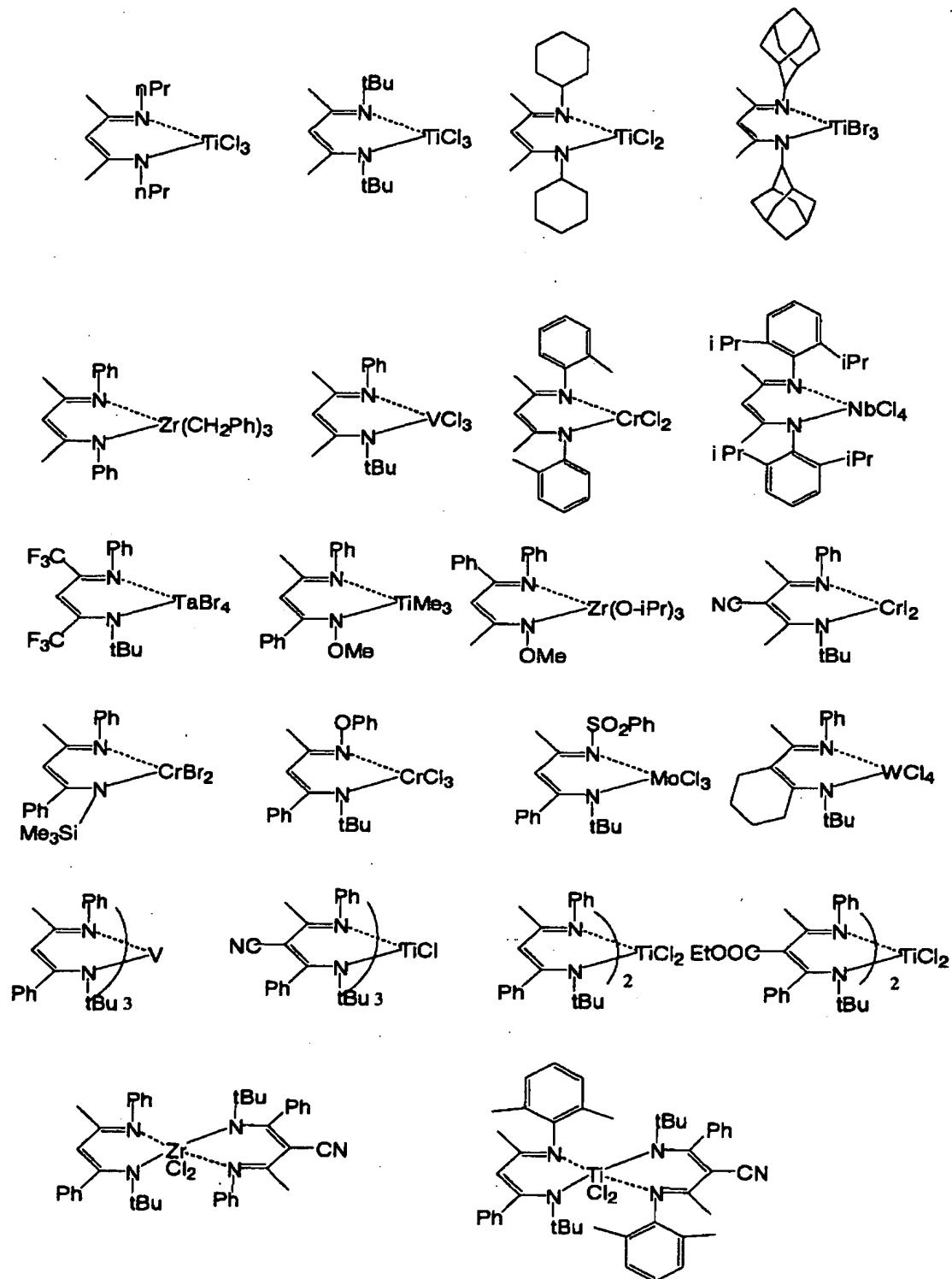
【0136】

【化44】



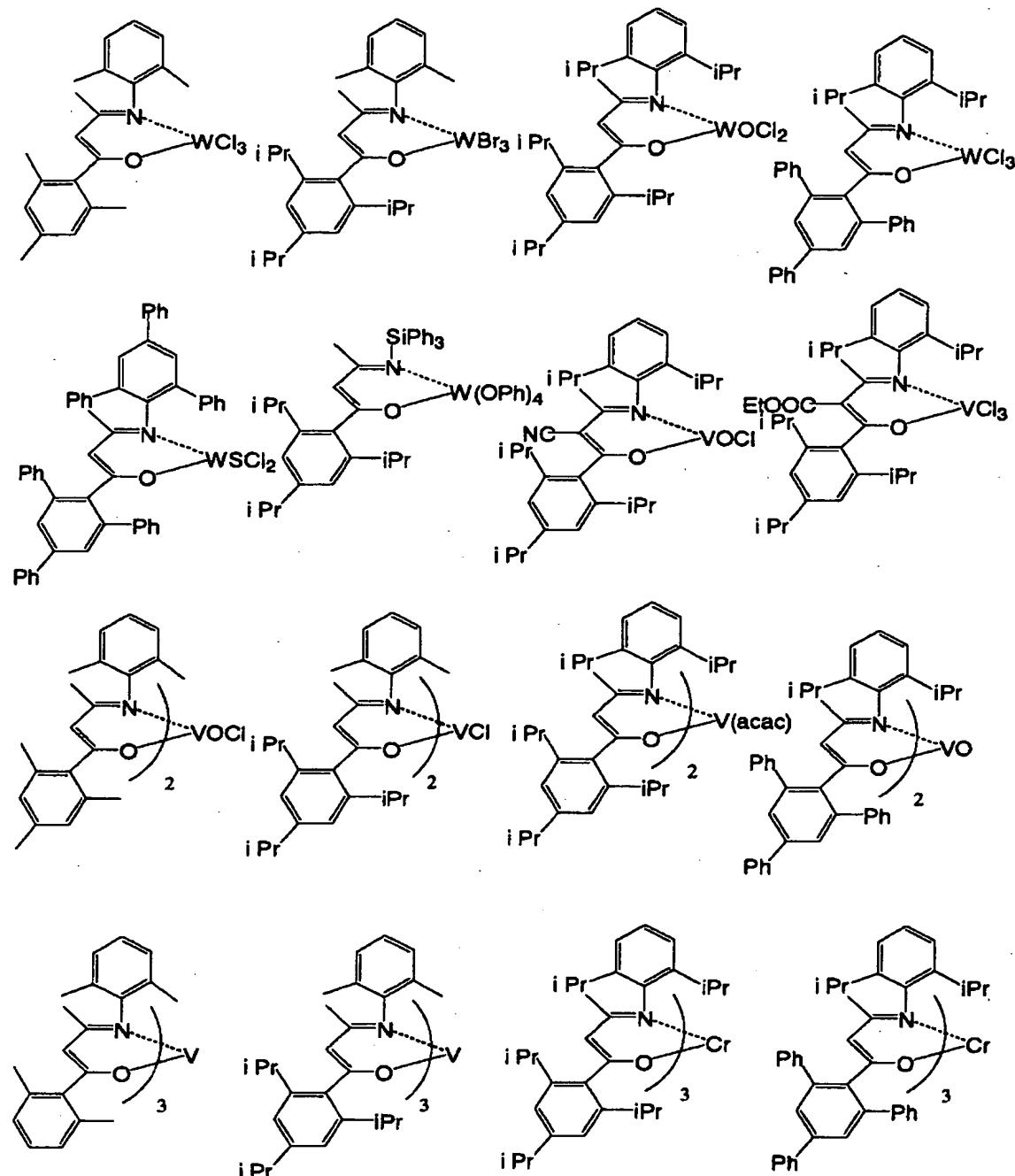
【0137】

【化45】



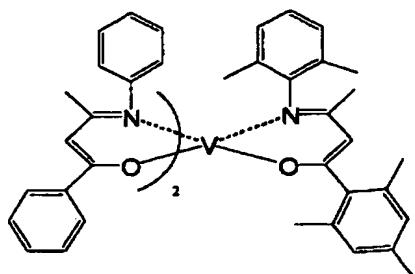
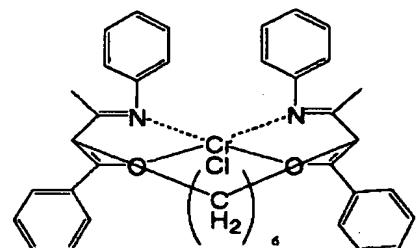
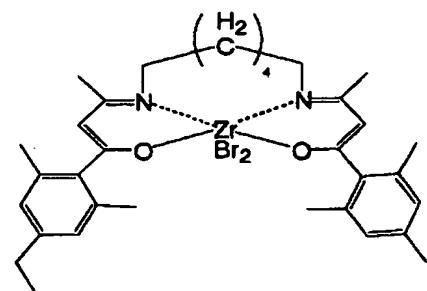
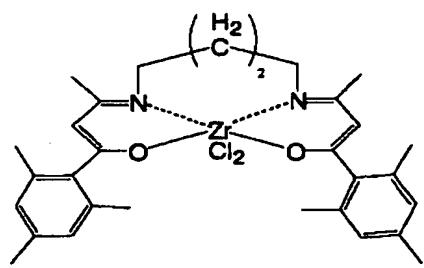
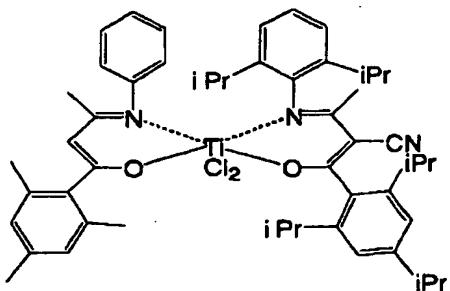
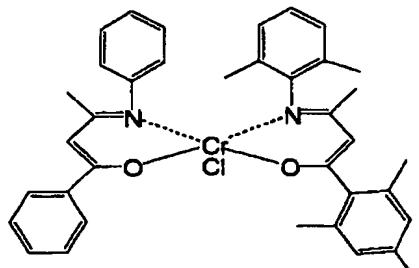
【0138】

【化46】



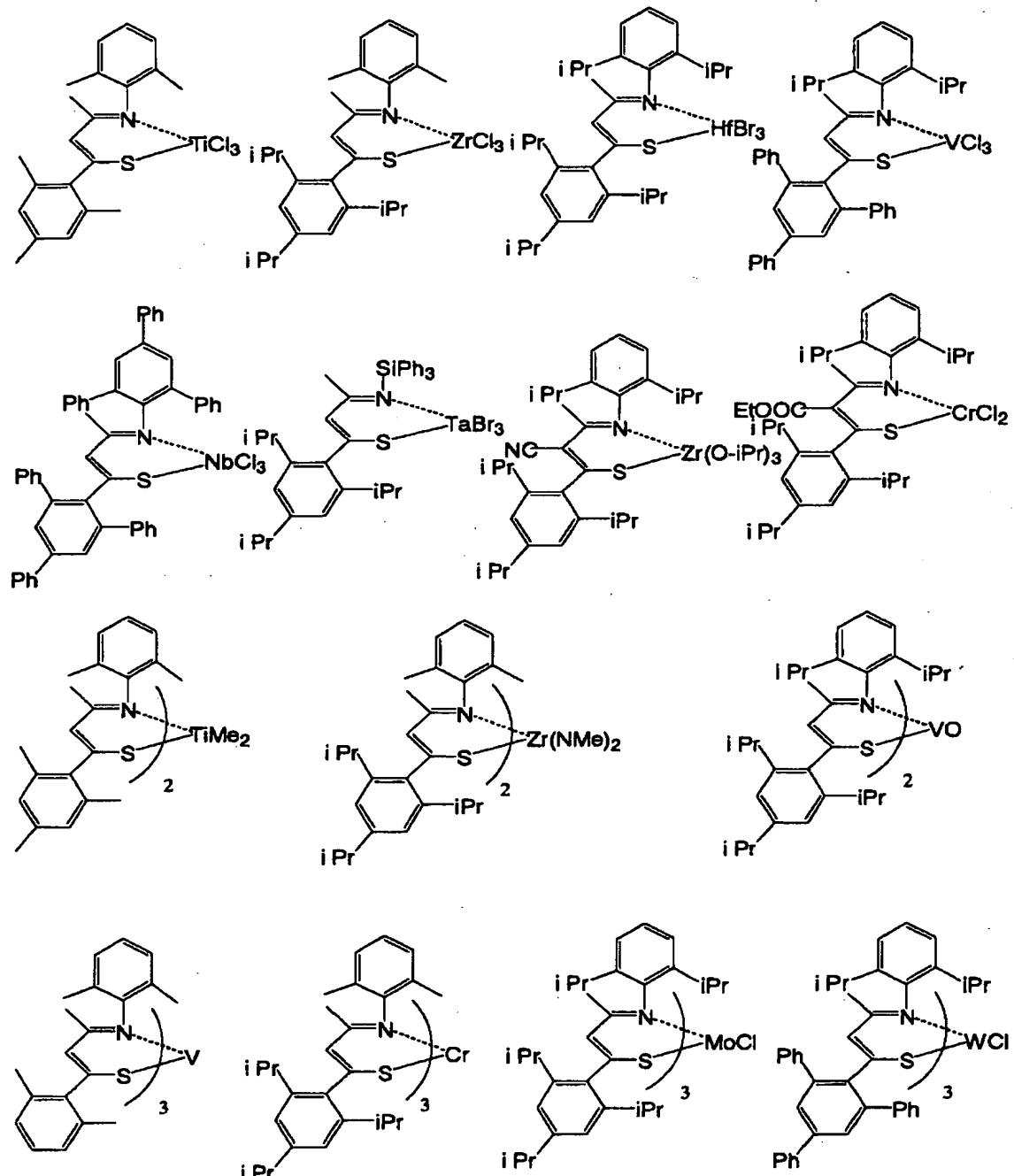
【0139】

【化47】



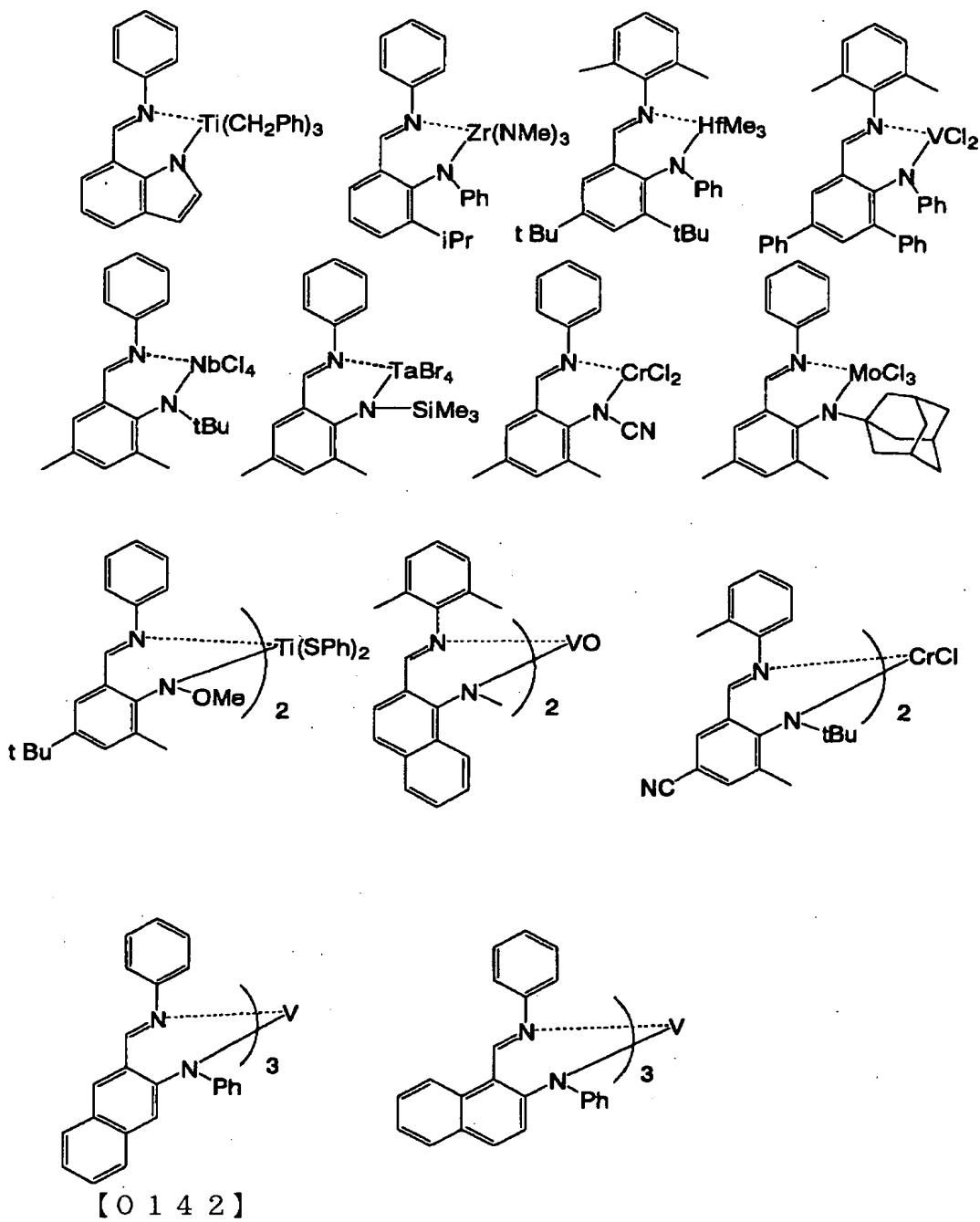
【0140】

【化48】

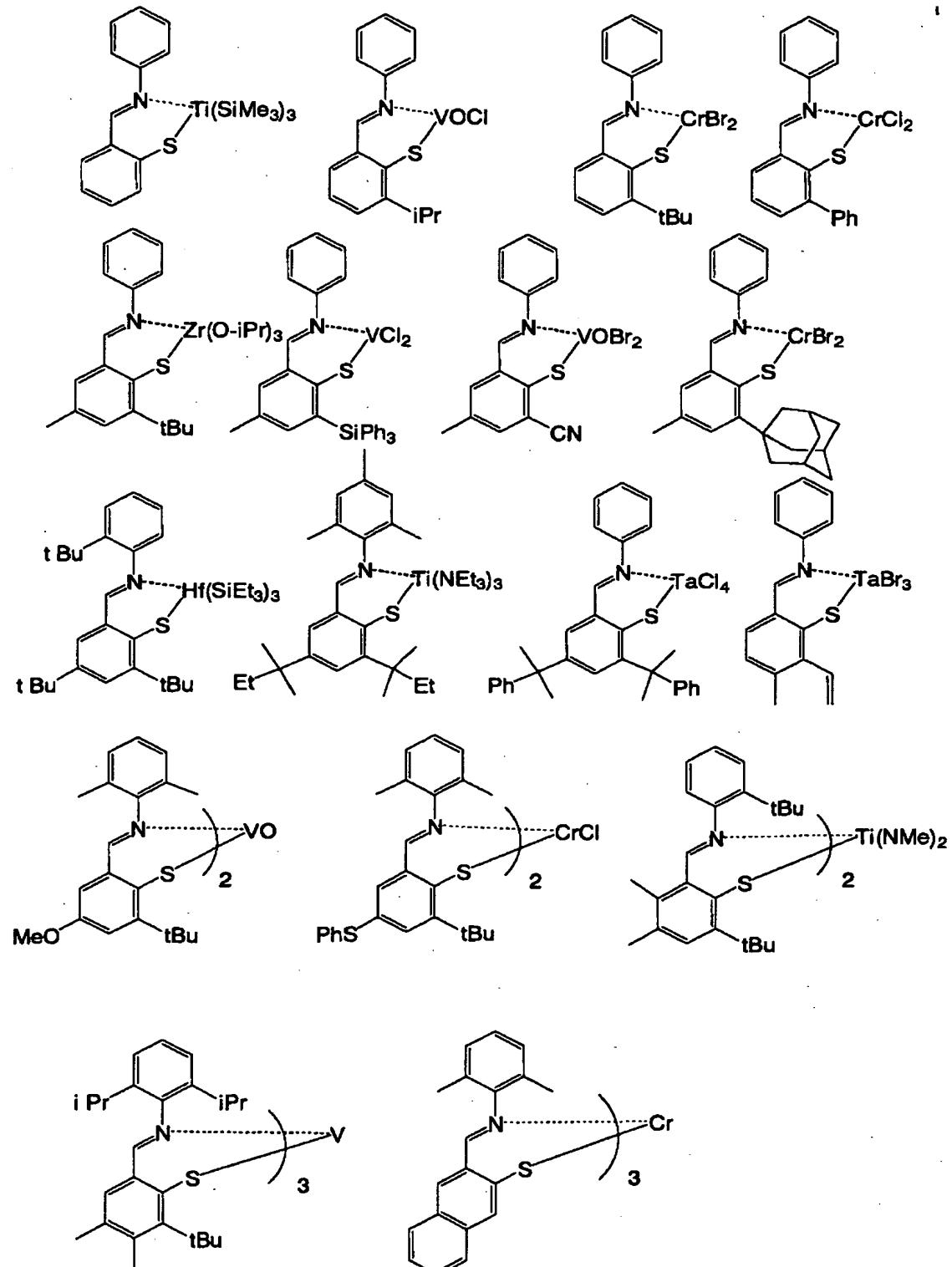


【0141】

【化49】

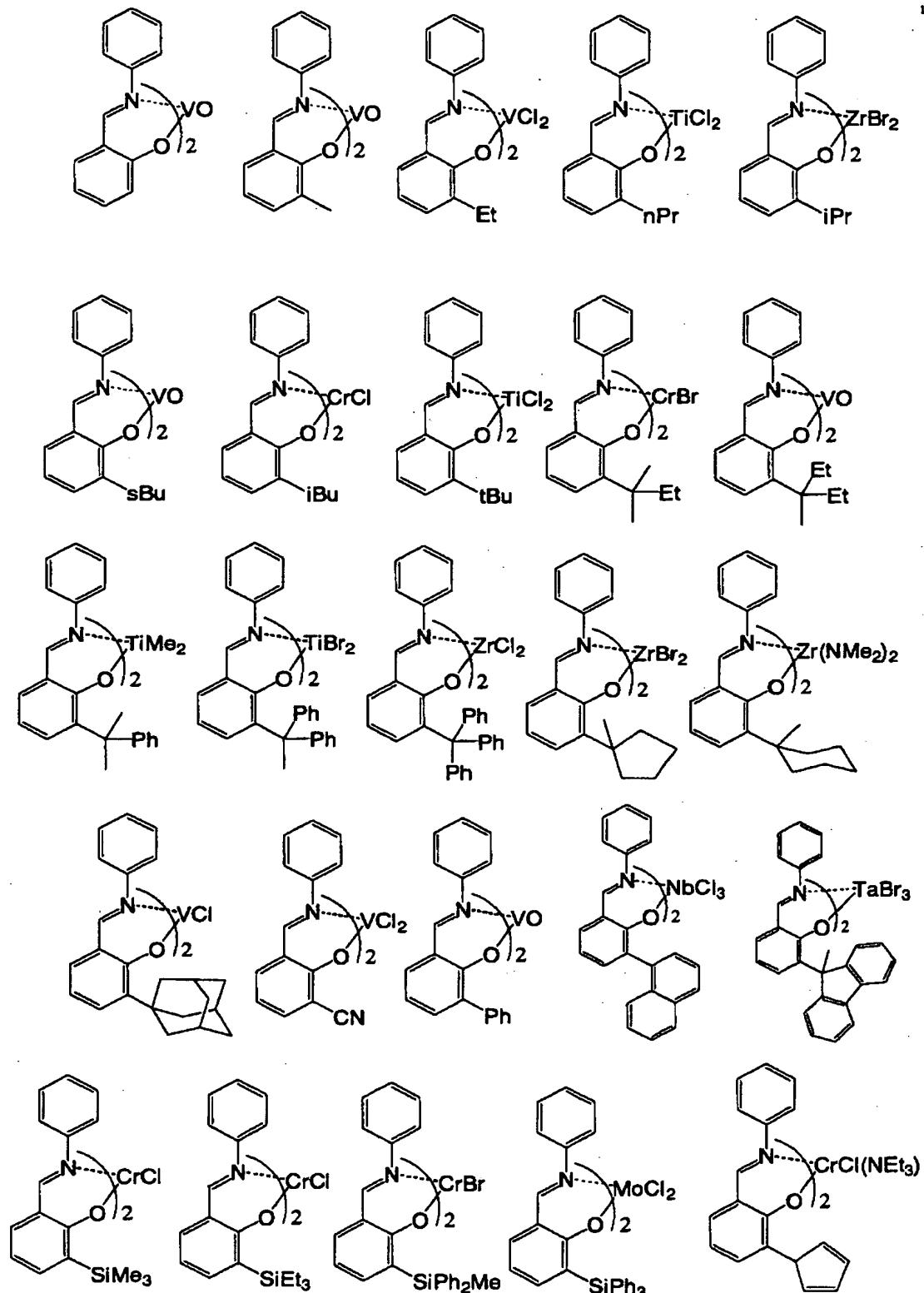


【化50】



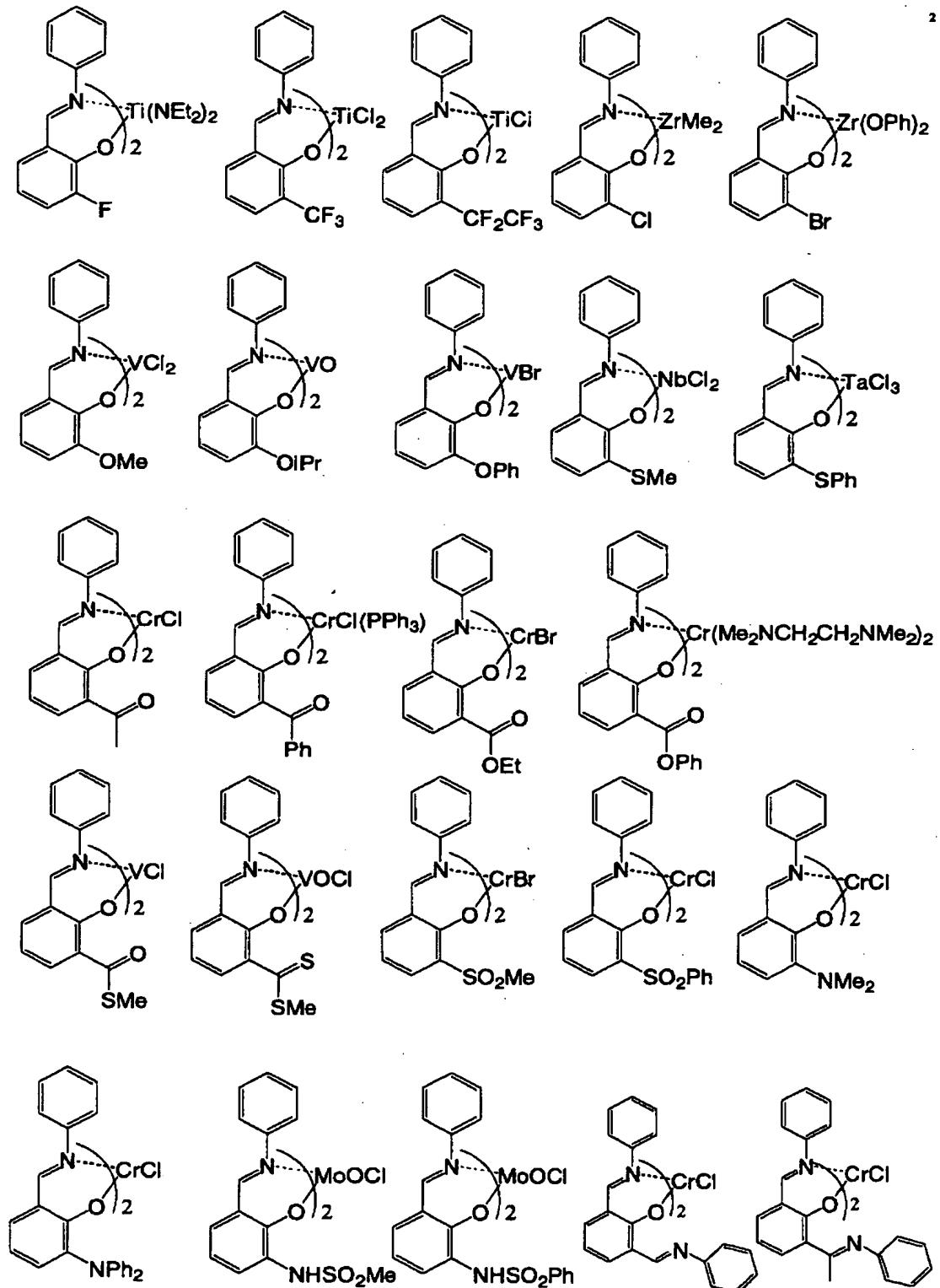
【0143】

【化51】



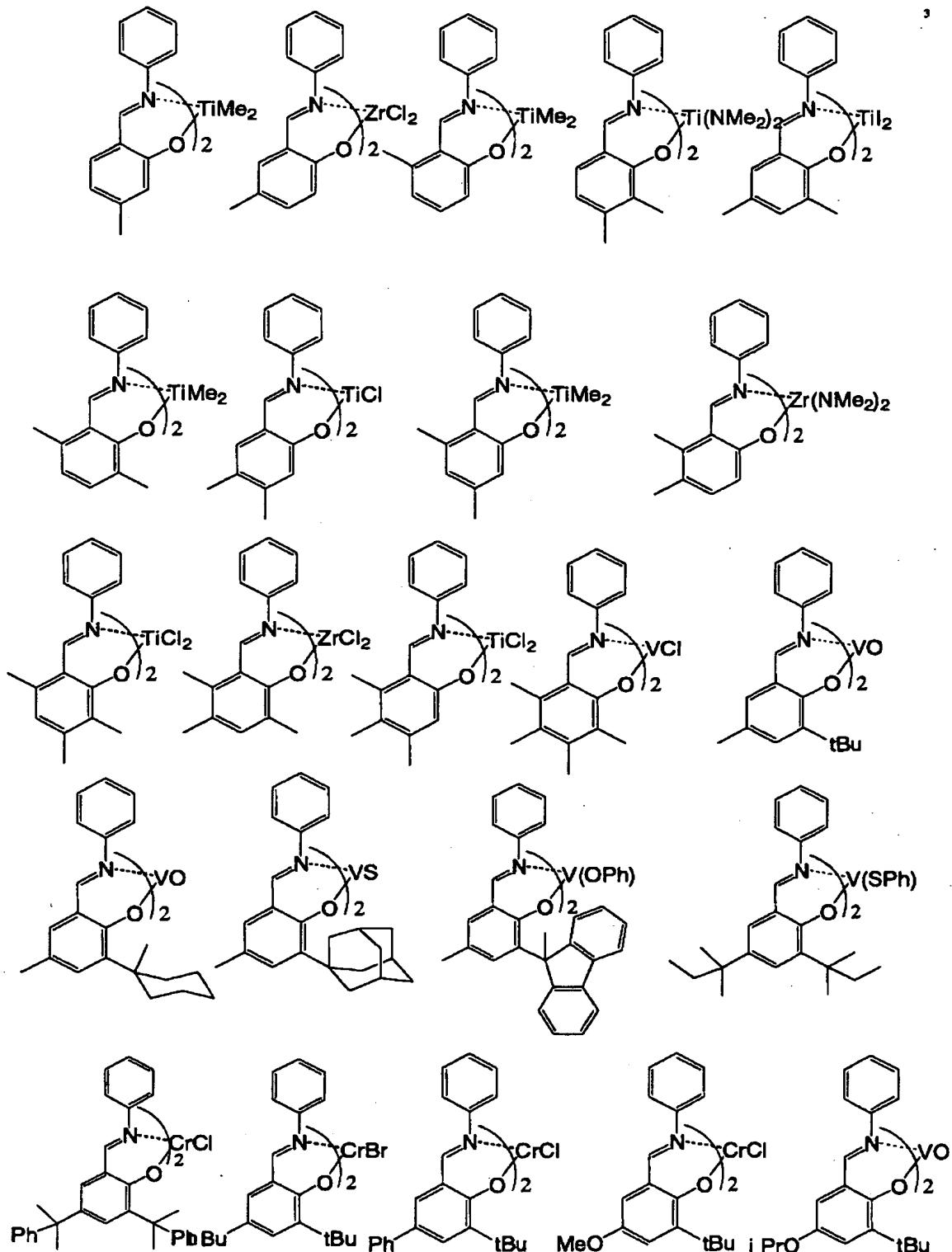
【0144】

【化52】



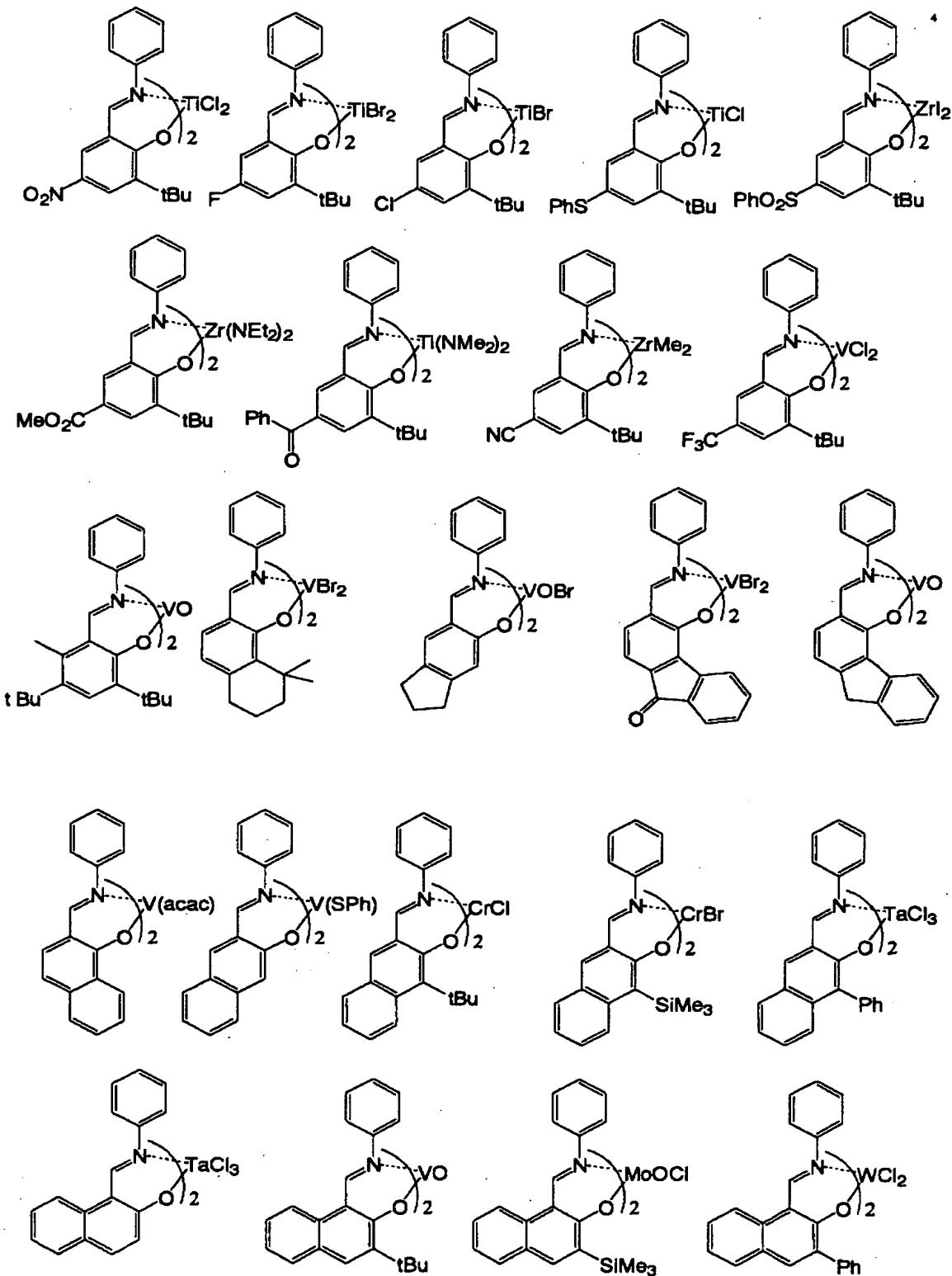
[0145]

【化53】



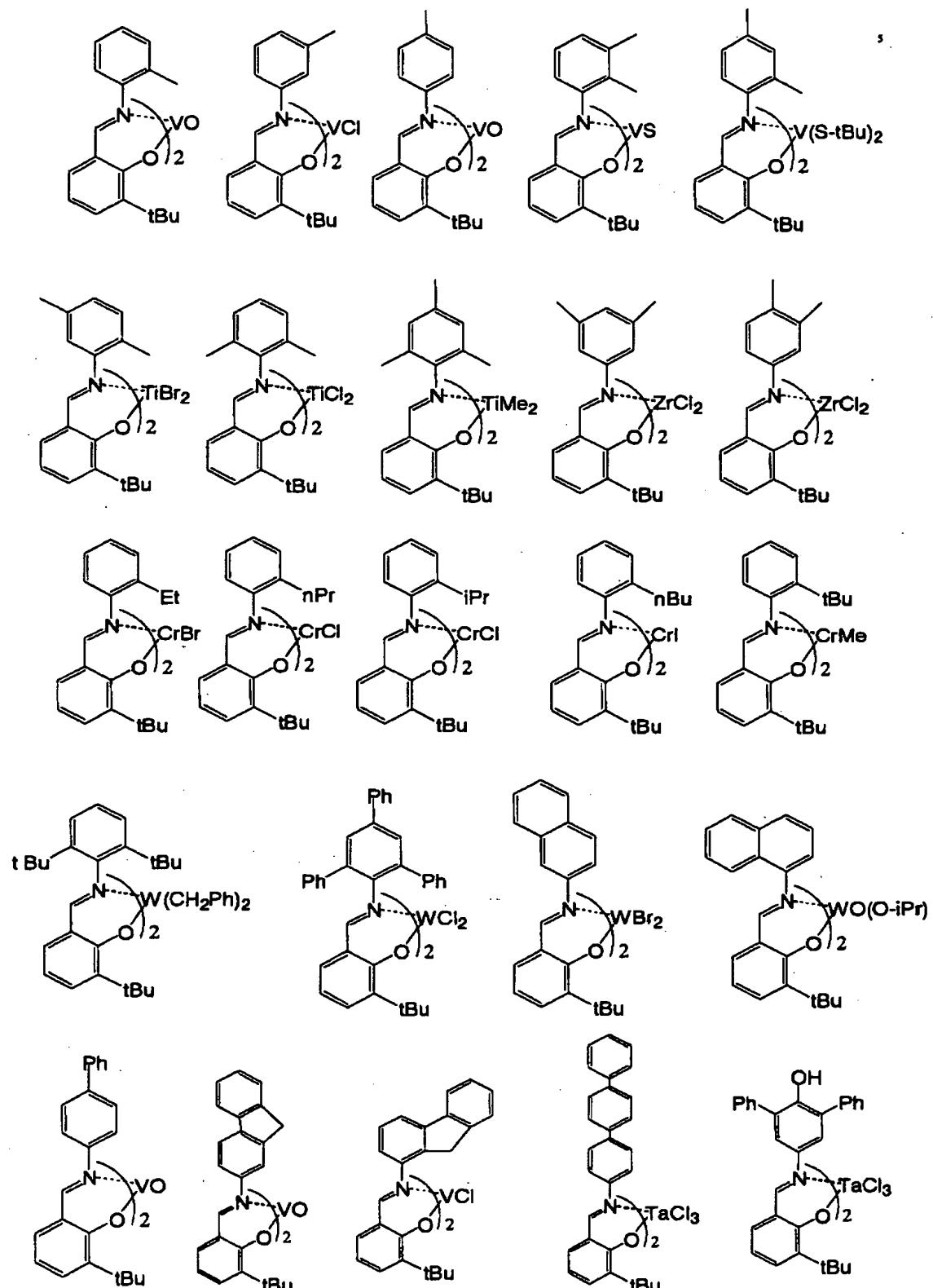
【0146】

【化54】



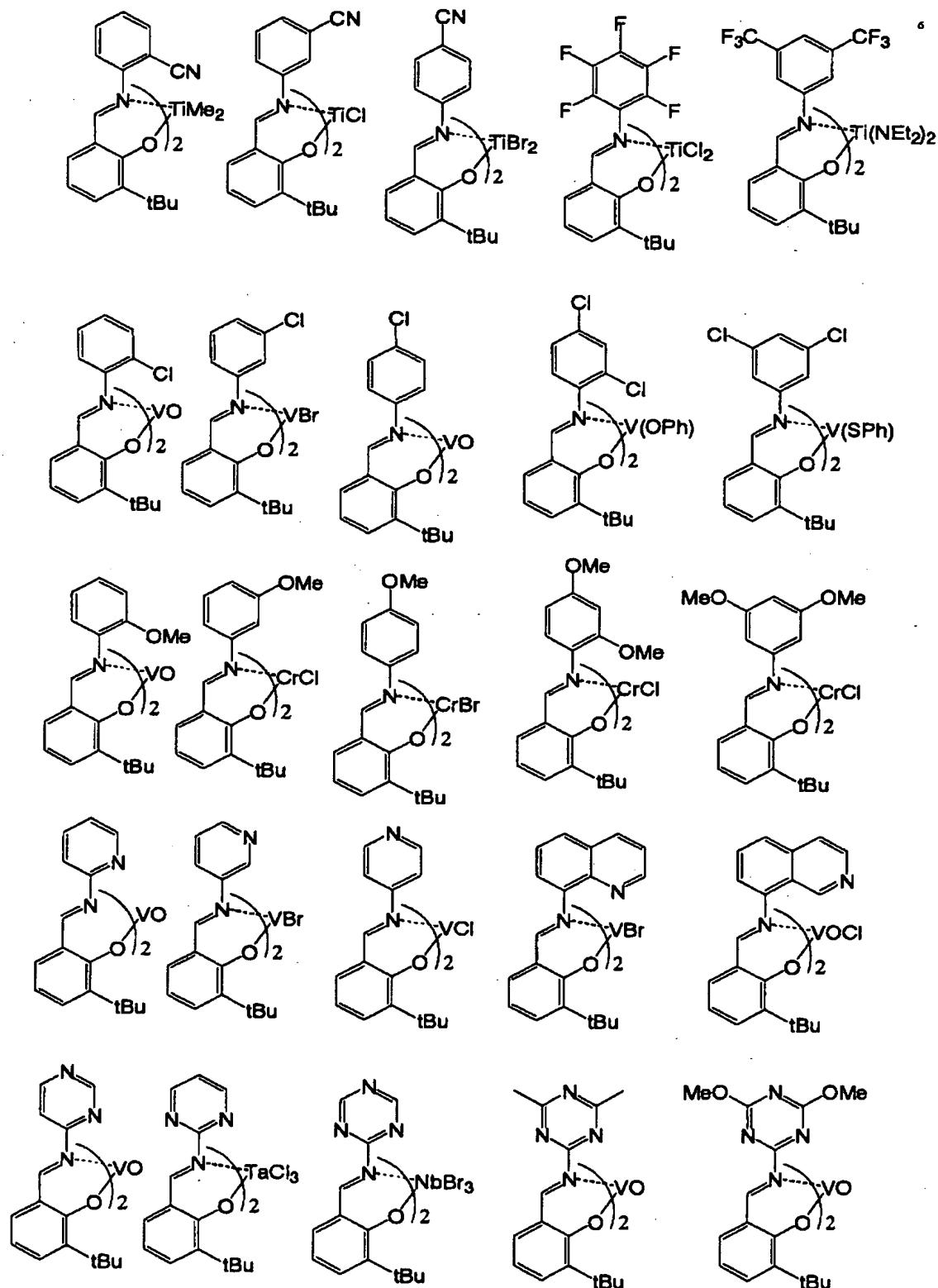
【0147】

【化55】



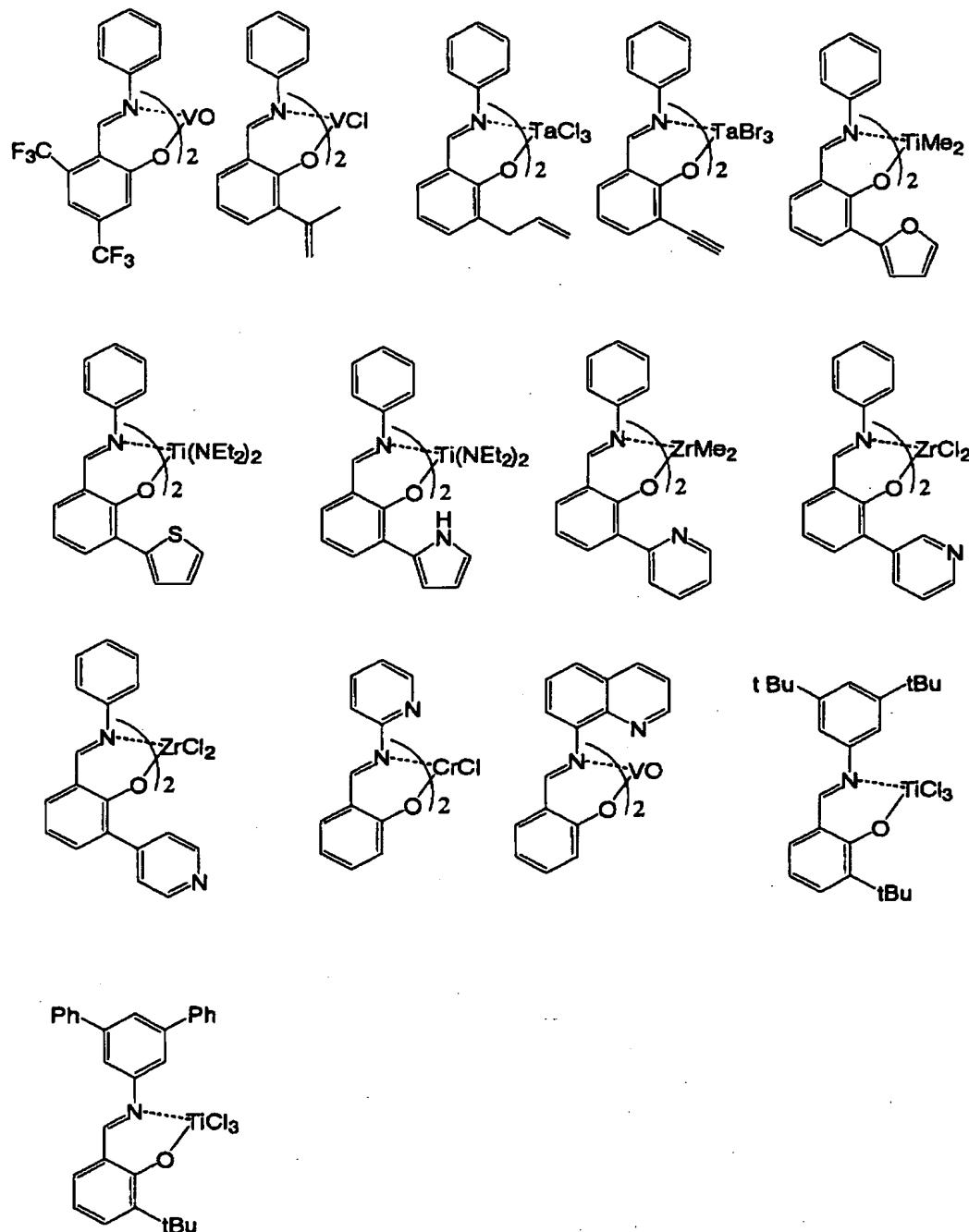
【0148】

【化56】



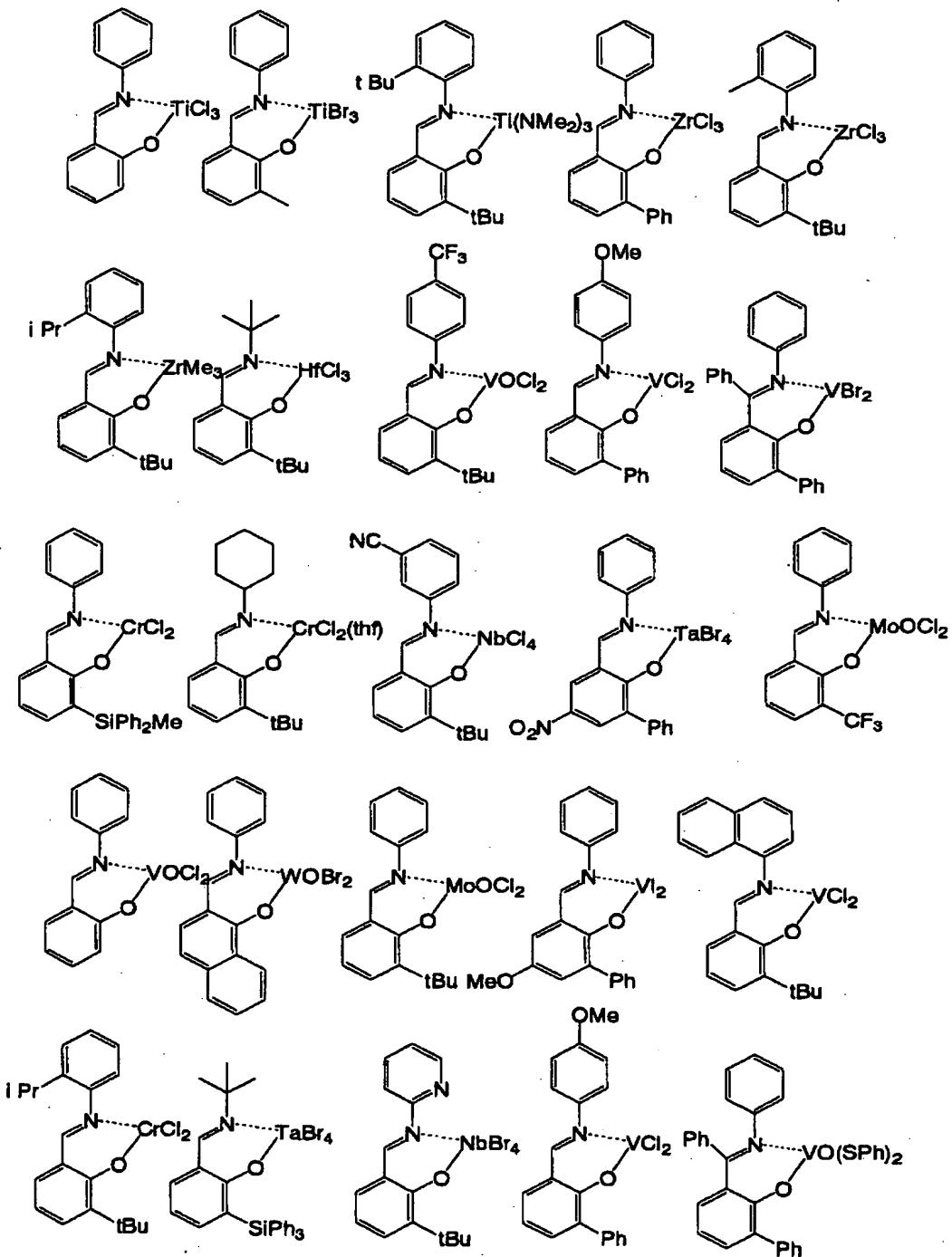
【0149】

【化57】



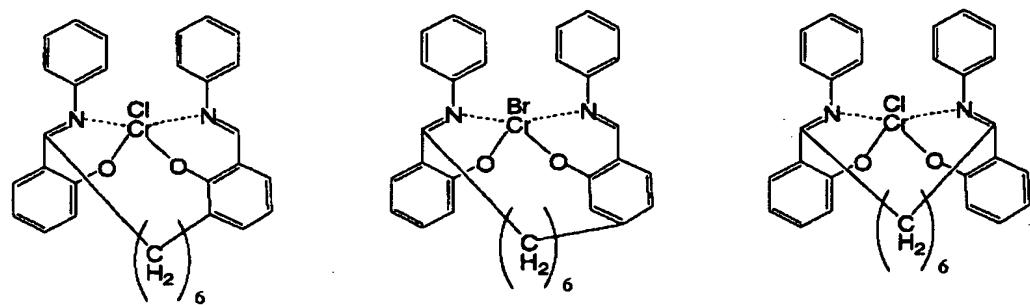
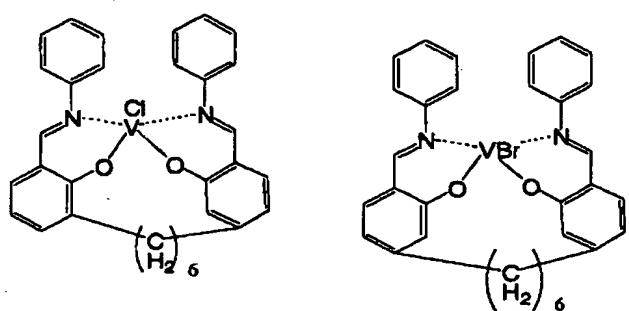
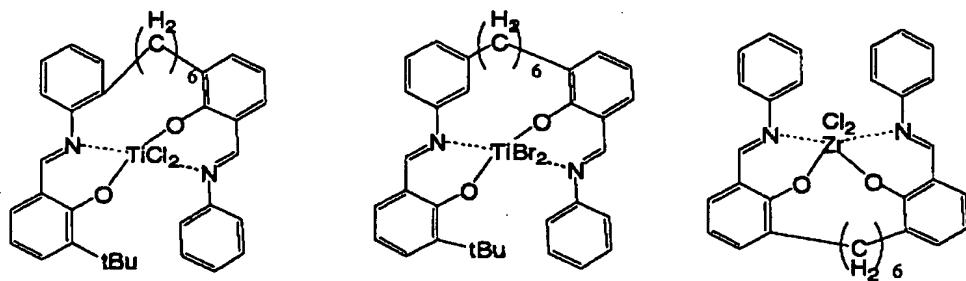
【0150】

【化58】



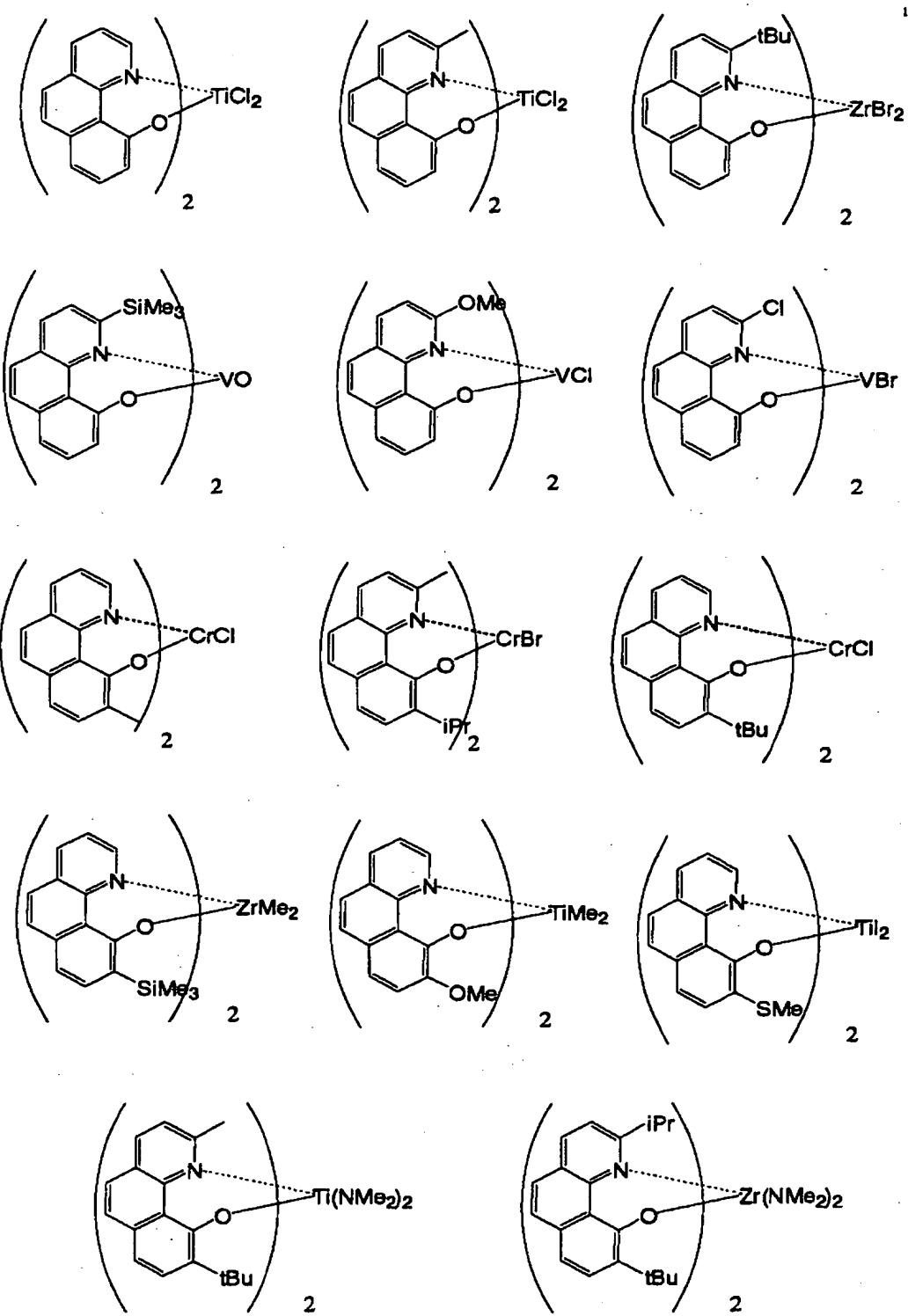
【0151】

【化59】



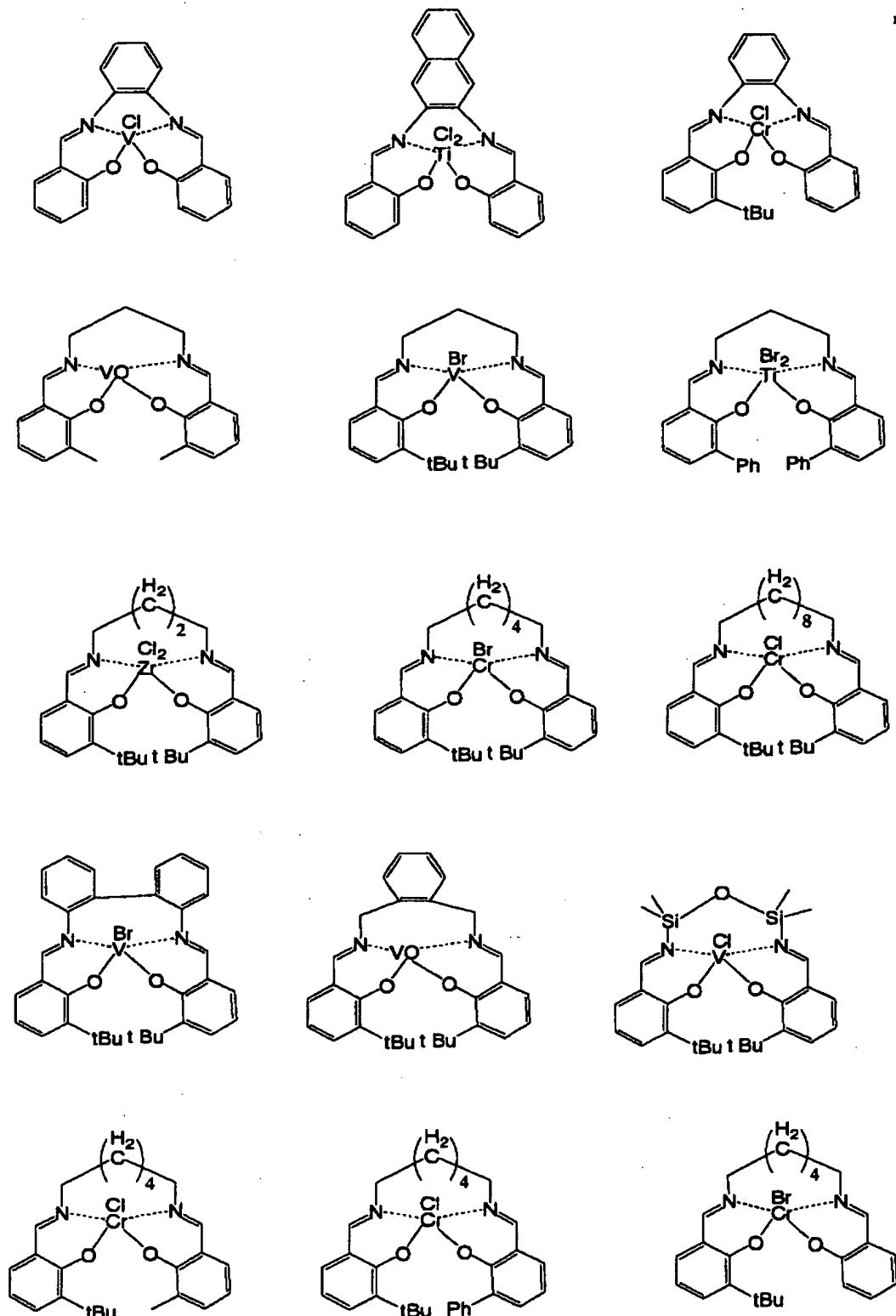
【0152】

【化60】



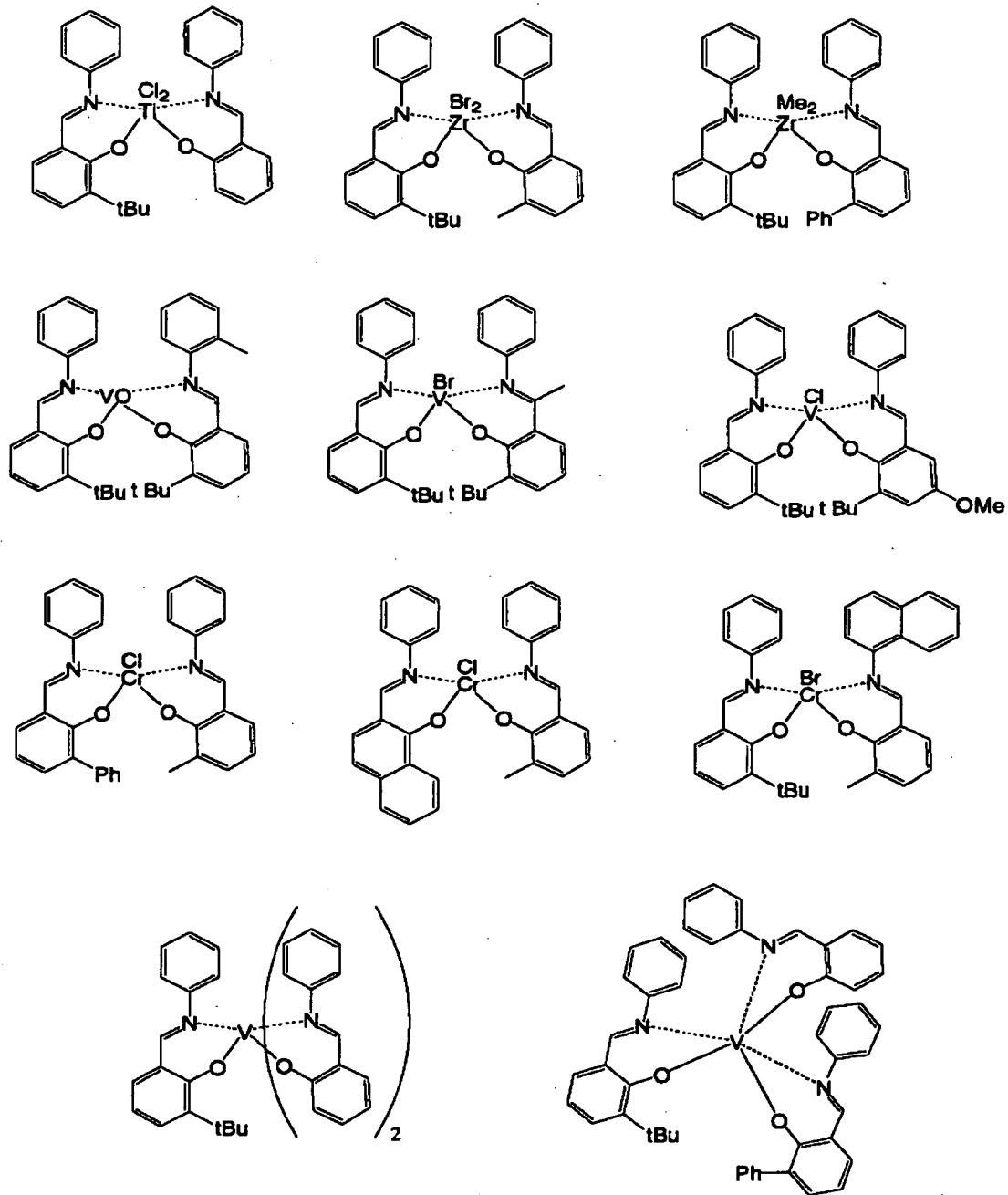
【0153】

【化61】



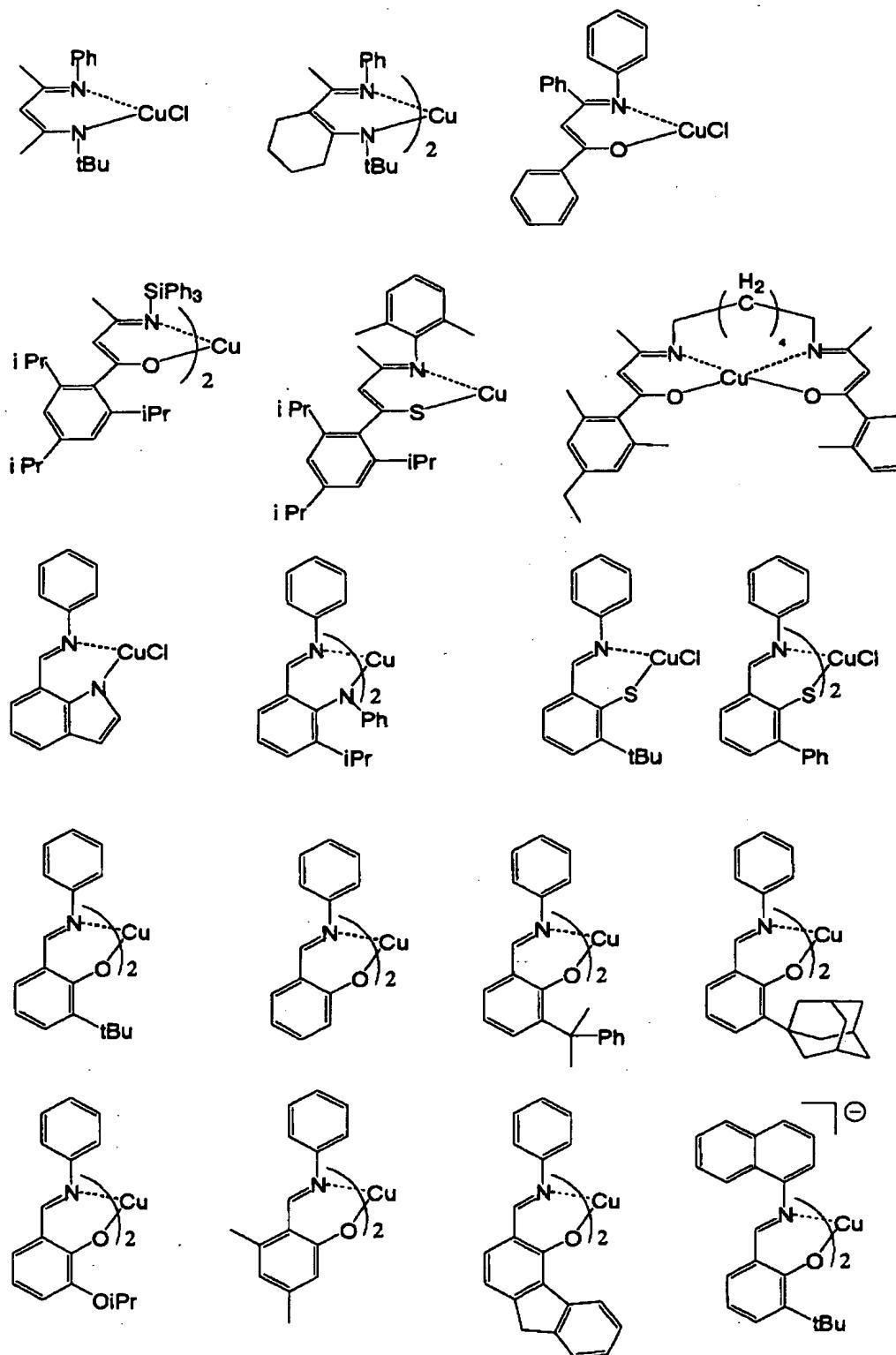
【0154】

【化62】



【0155】

【化63】



【0156】

なお上記例示において、化合物が4族金属の化合物である場合、該化合物の4族金属を他の4族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がTi化合物である場合、TiをZrまたはHfに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が5族金属の化合物である場合、該化合物の5族金属を他の5族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がV化合物である場合、VをNbまたはTaに置き換えた化合物も例示できる。

【0157】

また上記例示において、化合物が6族金属の化合物である場合、該化合物の6族金属を他の6族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCr化合物である場合、CrをMoまたはWに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が11族金属の化合物である場合、該化合物の11族金属を他の11族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCu化合物である場合、CuをAgまたはAuに置き換えた化合物も例示できる

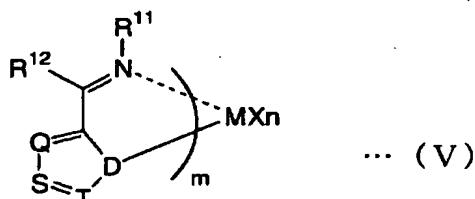
【0158】

遷移金属化合物（A5）

遷移金属化合物（A5）は下記一般式（V）で表される周期表第4、5、6および11属から選ばれる遷移金属の化合物である。

【0159】

【化64】



【0160】

（上式でN…Mにおける原子間の…は配位結合していることを示すが、本発明では配位していないものも含まれる。）

上記一般式（V）中、Mは、上記一般式（c）中のMと同義であり、特にチタン、バナジウム、クロム、銅の原子が好ましい。

D、Q、SおよびTは、それぞれ上記一般式（II）中のD、Q、SおよびTと同義である。

【0161】

mは、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数である。

$R^{11} \sim R^{15}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式（II）中の $R^{11} \sim R^{16}$ と同義である。 $R^{11} \sim R^{15}$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、例えば窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。さらに、mが複数のときは、いずれか一つの配位子に含まれる $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{13} 同士、 R^{14} 同士、 R^{15} 同士は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0162】

nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

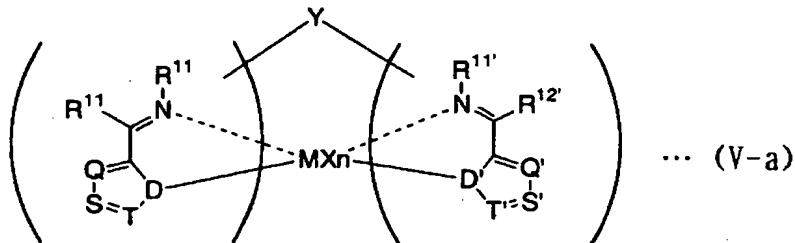
Xは、上記一般式（c）中のXと同義である。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0163】

上記一般式（V）で表される遷移金属化合物において、mが2でありいずれか一つの配位子に含まれる $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの一つの基と、他の配位子に含まれる $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの一つの基が連結されている化合物としては例えば下記一般式（V-a）で表される化合物がある。

【0164】

【化65】



【0165】

上記一般式 (V-a) 中、M、X、n、D、Q、S およびTは、それぞれ上記一般式 (V) 中のM、X、n、D、Q、S およびTと同義である。

$R^{11} \sim R^{15}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (II) 中の $R^{11} \sim R^{16}$ と同義である。 $R^{11} \sim R^{15}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0166】

D' はDと同一でも異なっていてもよく、窒素原子またはリン原子を示す。

Q' はQと同一でも異なっていてもよく、窒素原子 ($=N-$) もしくはリン原子 ($=P-$) 、または置換基 $R^{13'}$ で置換された炭素原子 ($=C(R^{13'})-$) を示す。

S' はSと同一でも異なっていてもよく、窒素原子 ($-N=$) もしくはリン原子 ($-P=$) 、または置換基 $R^{14'}$ で置換された炭素原子 ($-C(R^{14'})=$) を示す。

【0167】

T' はTと同一でも異なっていてもよく、窒素原子 ($=N-$) もしくはリン原子 ($=P-$) 、または置換基 $R^{15'}$ で置換された炭素原子 ($=C(R^{15'})-$) を示す。

$R^{11'} \sim R^{15'}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。 $R^{11'} \sim R^{15'}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また $R^{11'}$ ないし $R^{15'}$ と、 $R^{11'}$ ないし $R^{15'}$ とは、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

【0168】

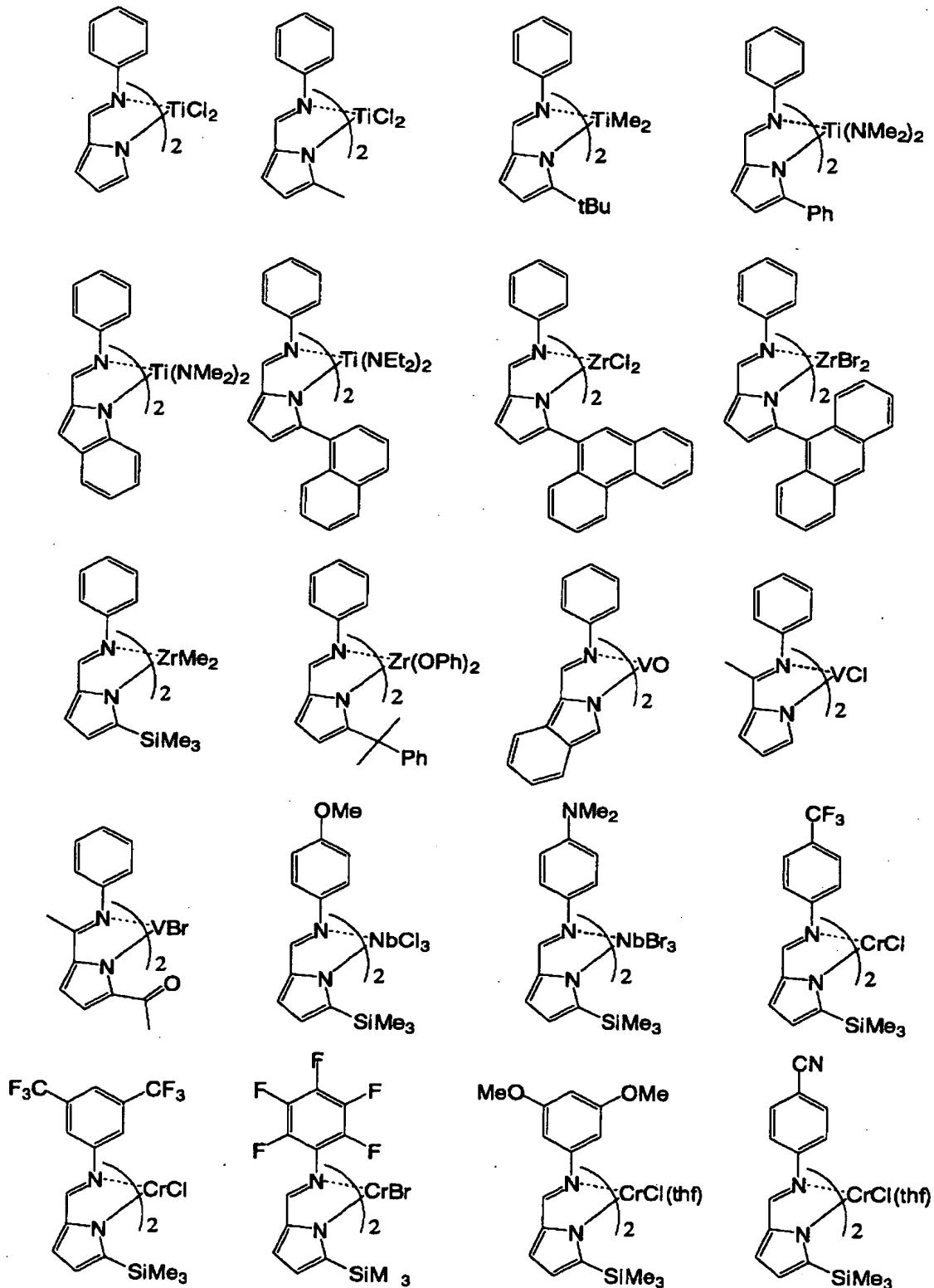
YはR¹¹～R¹⁵から選ばれる少なくとも一つの基と、R¹¹～R¹⁵から選ばれる少なくとも一つの基とを結合する結合基または単結合である。結合基は特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。Yが示す結合基として具体的には、上記一般式(IV-b)中のYと同様の基が挙げられる。

【0169】

以下に上記一般式(V)または(V-a)で表される遷移金属化合物を例示する

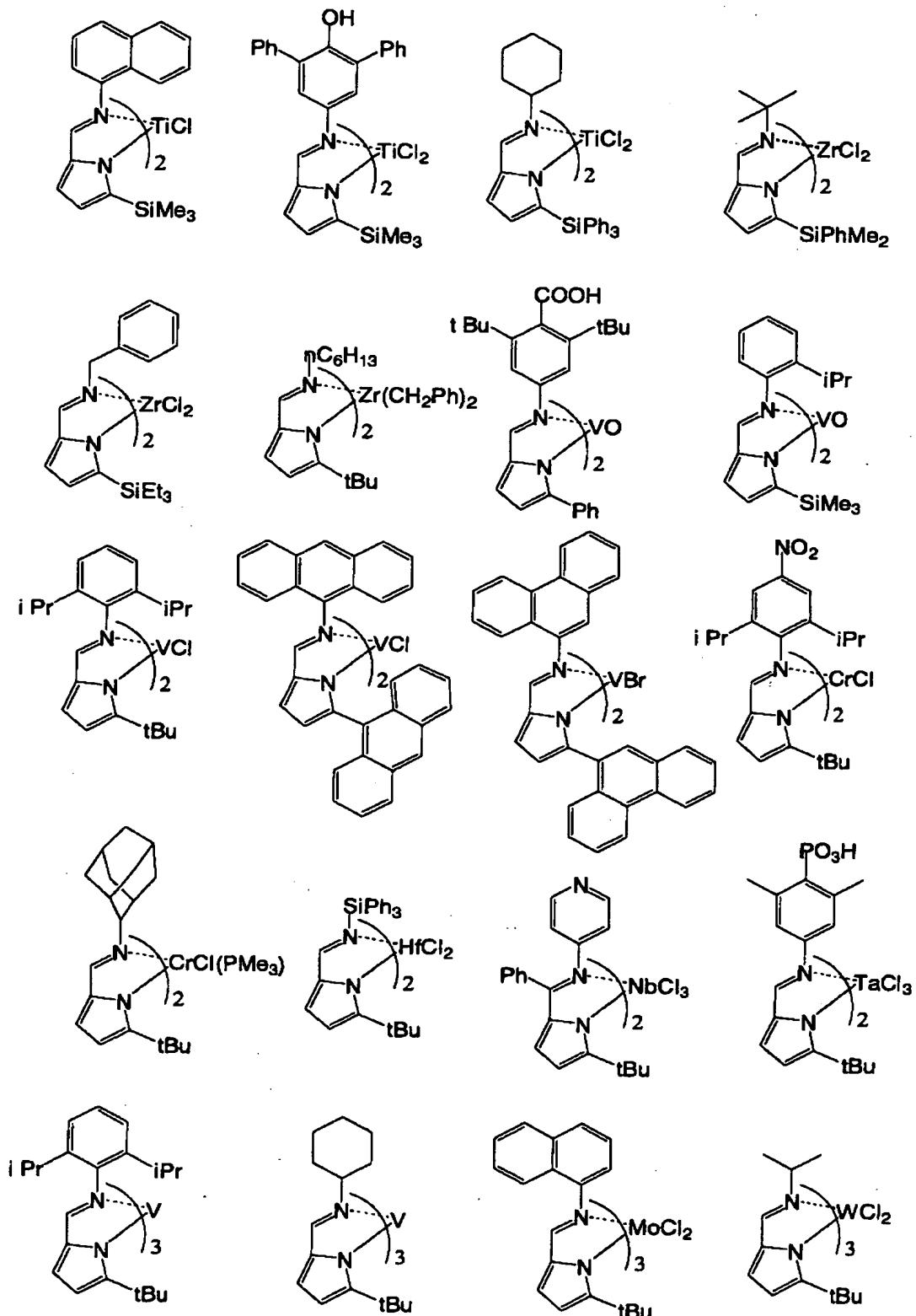
【0170】

【化66】



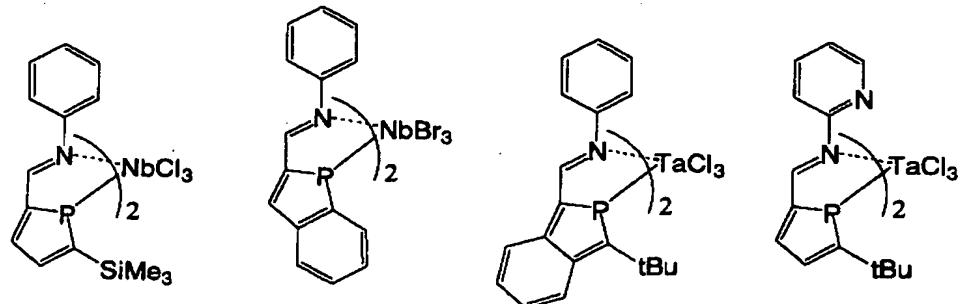
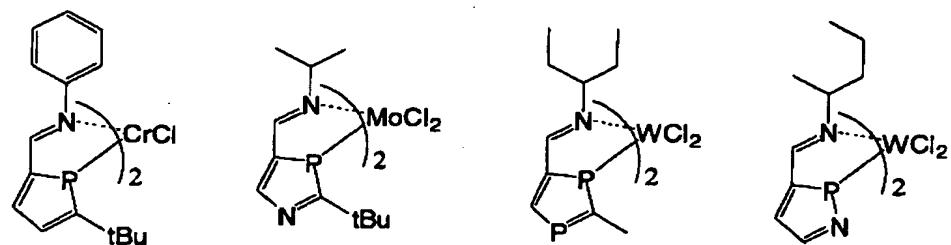
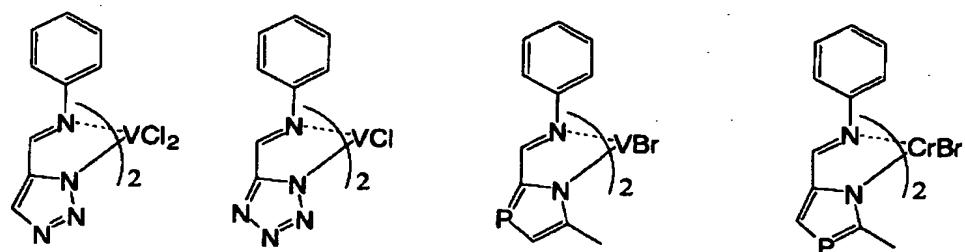
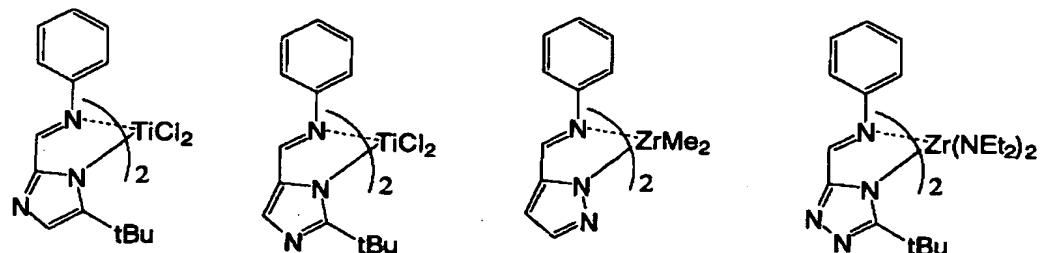
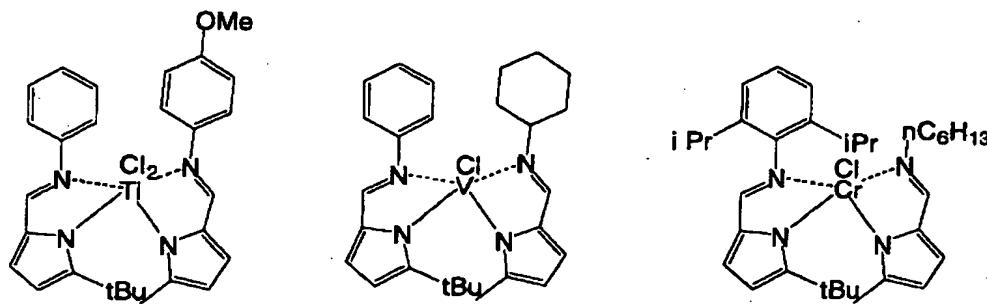
【0171】

【化67】



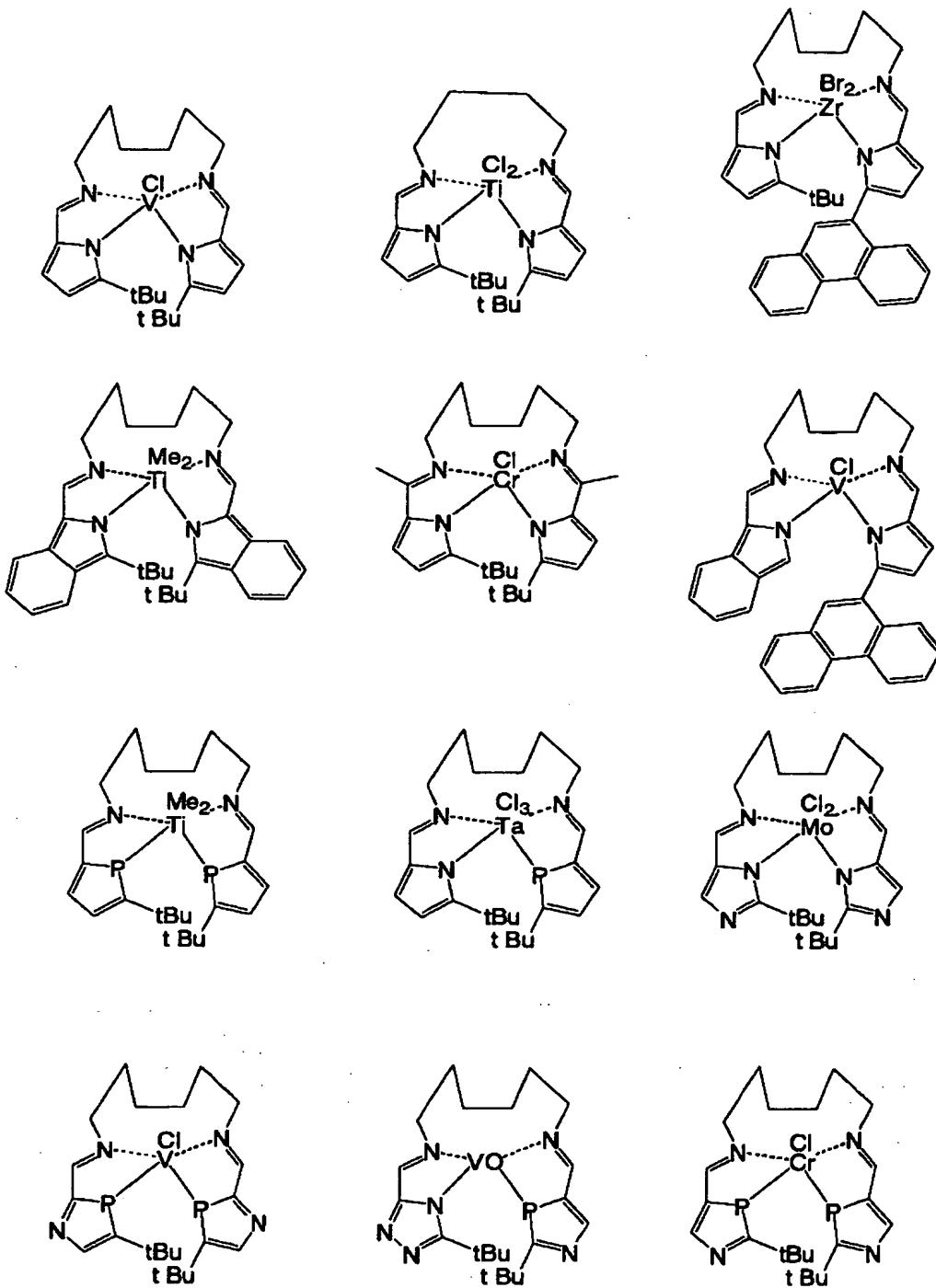
【0172】

【化68】



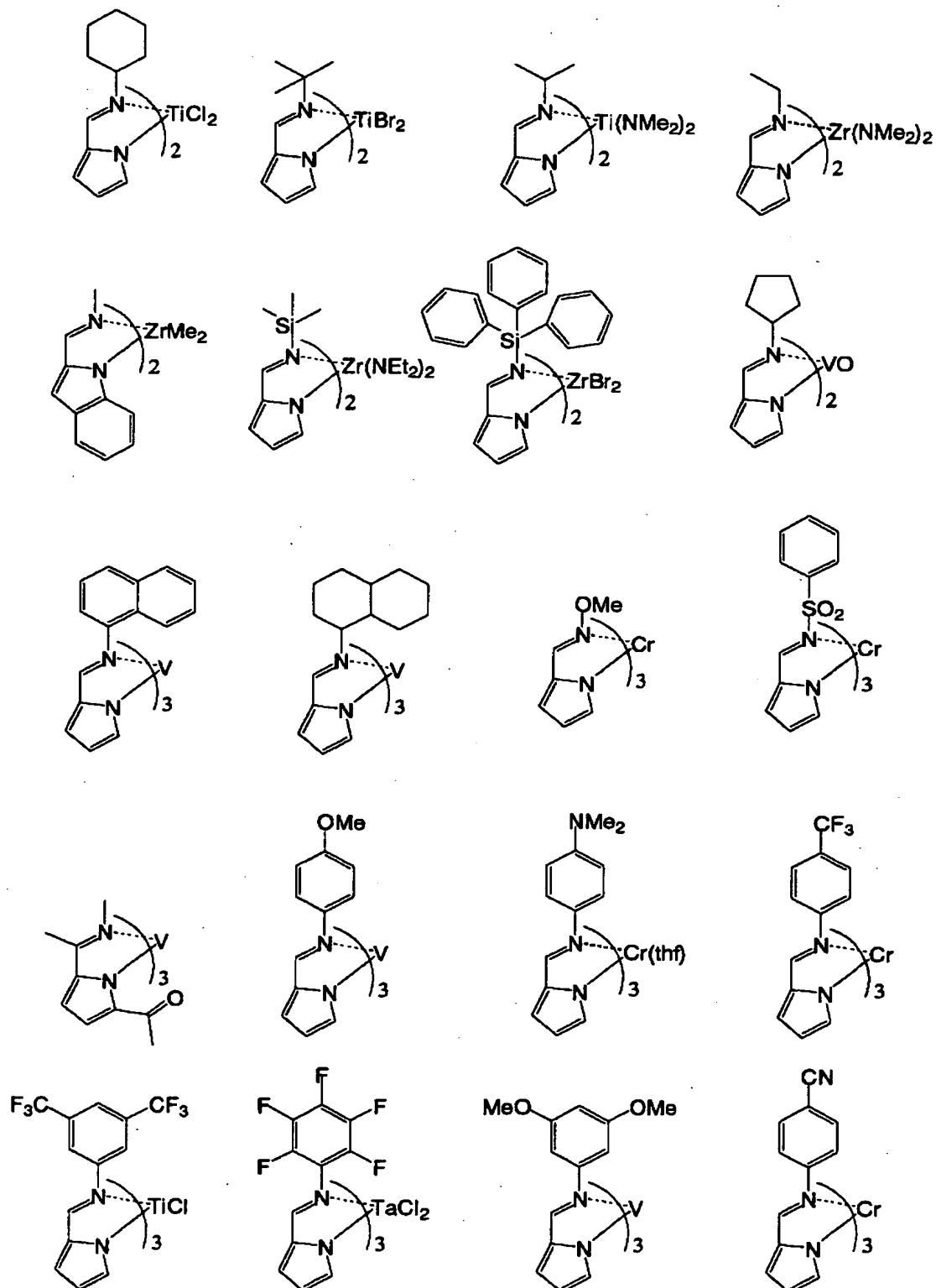
【0173】

【化69】



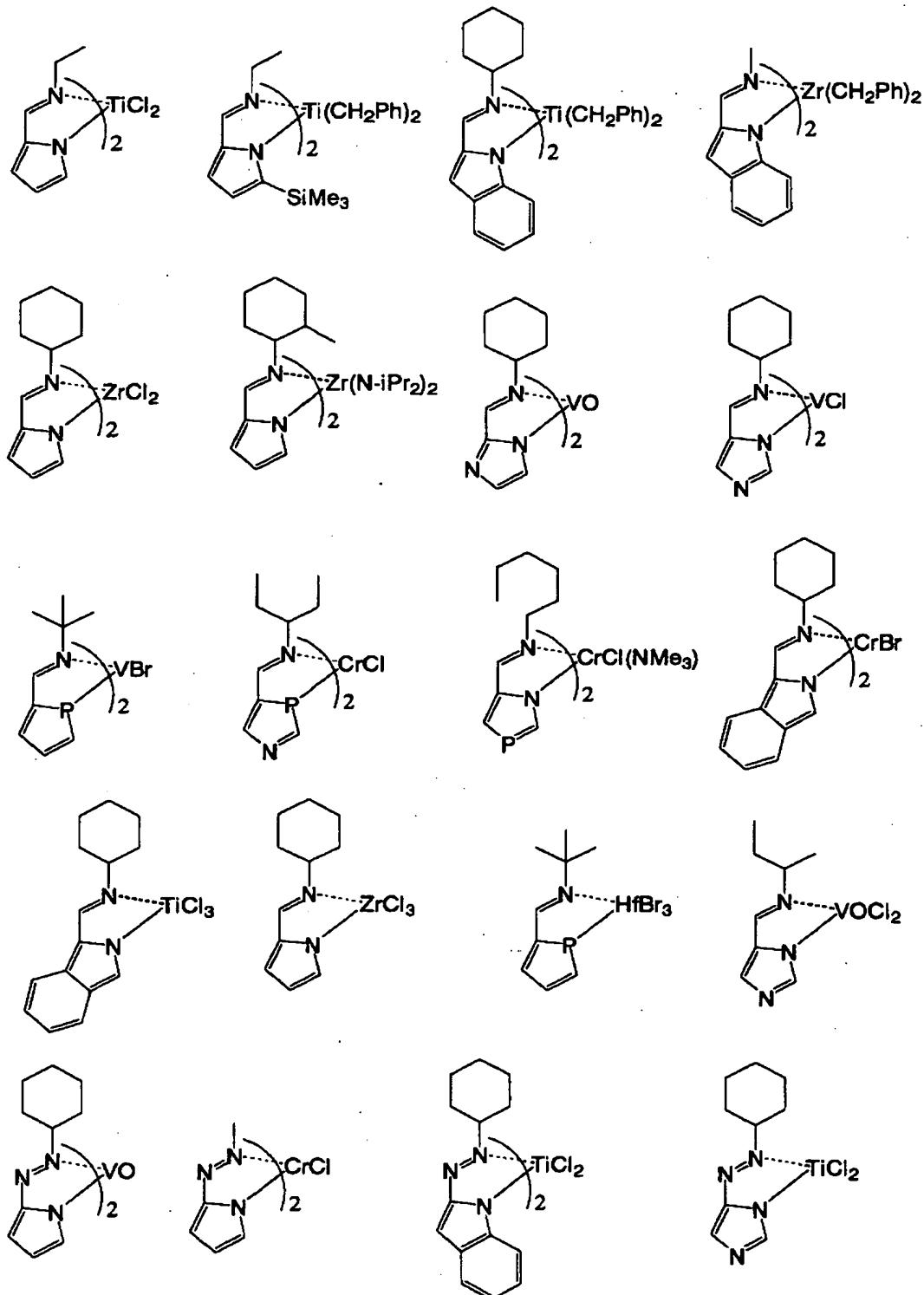
【0174】

【化70】



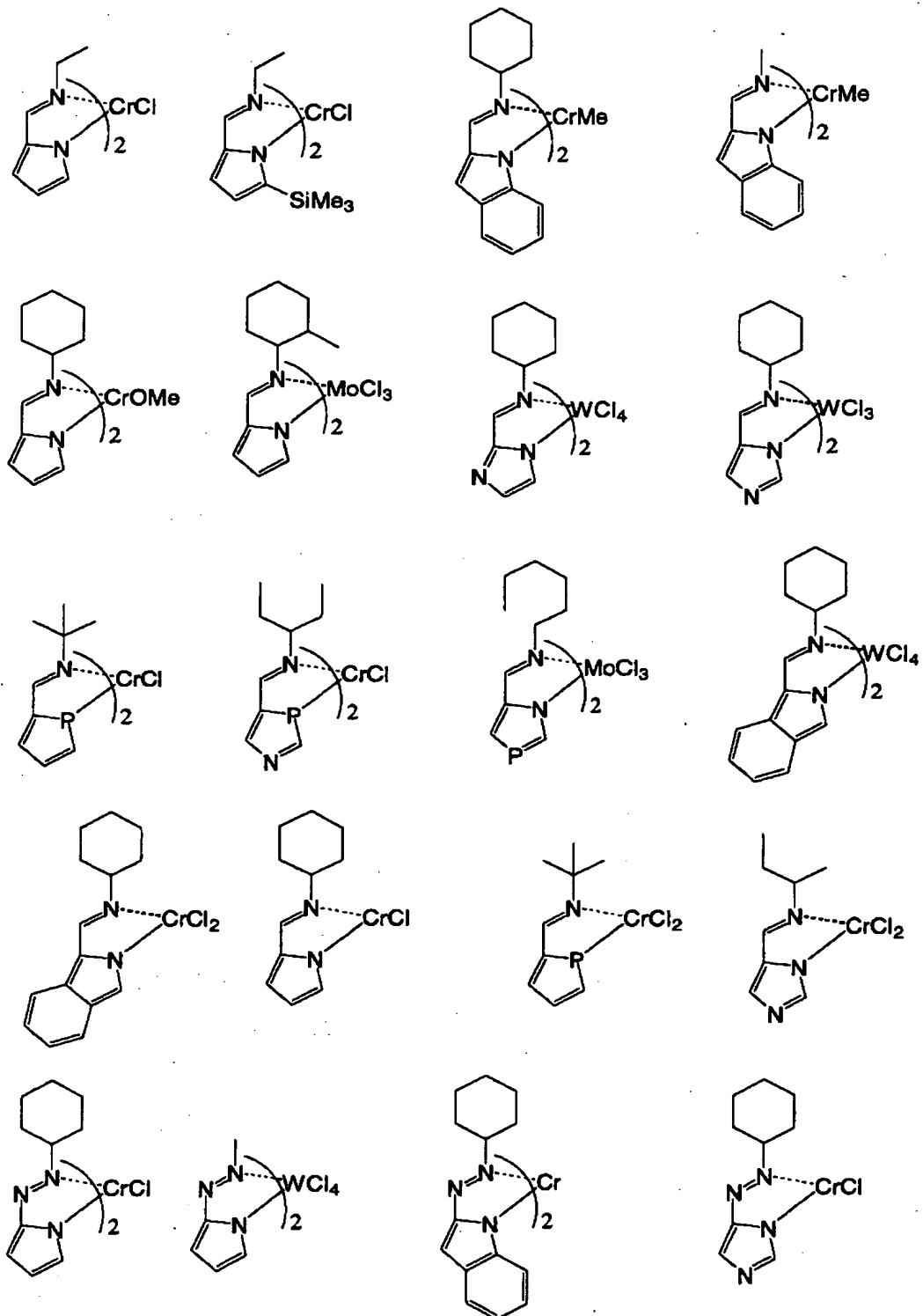
【0175】

【化71】



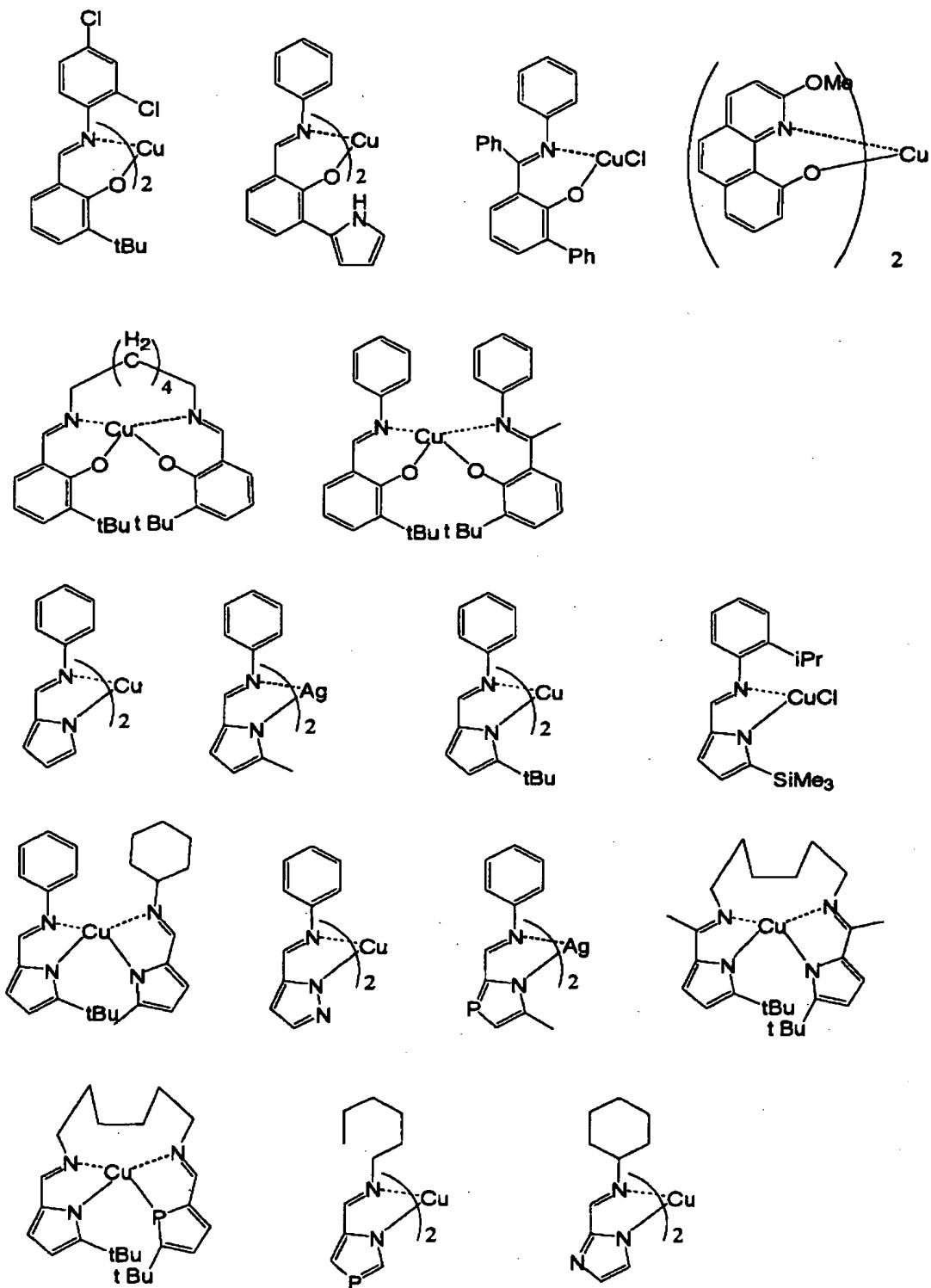
【0176】

【化72】



【0177】

【化73】



【0178】

なお上記例示において、化合物が4族金属の化合物である場合、該化合物の4

族金属を他の4族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がTi化合物である場合、TiをZrまたはHfに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が5族金属の化合物である場合、該化合物の5族金属を他の5族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がV化合物である場合、VをNbまたはTaに置き換えた化合物も例示できる。

【0179】

また上記例示において、化合物が6族金属の化合物である場合、該化合物の6族金属を他の6族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCr化合物である場合、CrをMoまたはWに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が11族金属の化合物である場合、該化合物の11族金属を他の11族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCu化合物である場合、CuをAgまたはAuに置き換えた化合物も例示できる

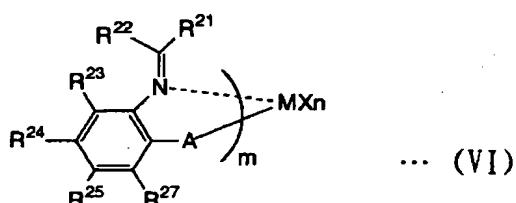
【0180】

遷移金属化合物(A6)

遷移金属化合物(A6)は下記一般式(VI)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属の化合物である

【0181】

【化74】



【0182】

(式中、N…Mにおける原子間の…は配位結合していることを示すが、本発明では配位していないものも含まれる。)

上記一般式(VI)中、Mは上記一般式(c)中のMと同義であり、特にチタン、バナジウム、クロム、銅の原子が好ましい。

mは、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数である。

【0183】

Aは、上記一般式(III)中のAと同義である。

$R^{21} \sim R^{27}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式(III)中の R^2
 $1 \sim R^{28}$ と同義である。 $R^{21} \sim R^{27}$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましく
 は隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、例えば窒素原子などの異
 原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有し
 ていてもよい。さらに、mが複数のときは、いずれか一つの配位子に含まれる $R^{21} \sim R^{27}$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^{21} \sim R^{27}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 R^{21} 同士、 R^{22} 同士、 R^{23} 同士、 R^{24} 同士、 R^{25}
 同士、 R^{26} 同士、 R^{27} 同士は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0184】

nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、よ
 り好ましくは1～3の整数である。

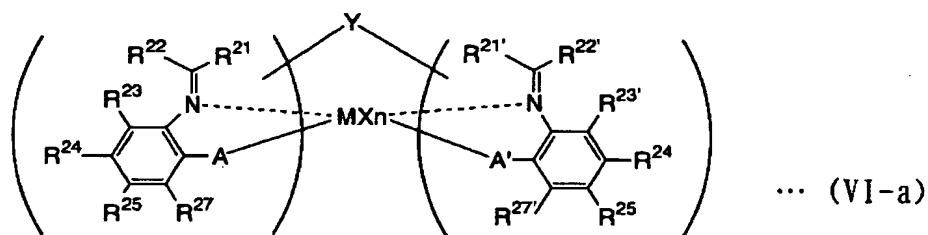
Xは、上記一般式(c)中のXと同義である。nが2以上の場合は、Xで示さ
 れる複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基
 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0185】

上記一般式(VI)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、いずれ
 か一つの配位子に含まれる $R^{21} \sim R^{27}$ のうちの一つの基と、他の配位子に含まれ
 る $R^{21} \sim R^{27}$ のうちの一つの基が連結されている化合物としては、例えば下記一
 般式(VI-a)で表される化合物がある。

【0186】

【化75】



【0187】

上記一般式 (VI-a) 中、A、M、Xおよびnは、それぞれ上記一般式 (VI) 中のA、M、Xおよびnと同義である。

$R^{21} \sim R^{27}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (III) 中の R^2 $\sim R^{28}$ と同義である。 $R^{21} \sim R^{27}$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0188】

A' はAと同一でも異なっていてもよく、酸素原子 (-O-)、イオウ原子 (-S-) もしくはセレン原子 (-Se-)、または結合基 R^{26} を有する窒素原子 (-N (R^{26} ,) -) を示す。

$R^{21}, \sim R^{27},$ は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (I) 中の $R^1 \sim R^6$ と同義である。 $R^{21}, \sim R^{27},$ は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。また $R^{21} \sim R^{27}$ と、 $R^{21}, \sim R^{27},$ とは、それ互いに同一でも異なっていてもよい。

【0189】

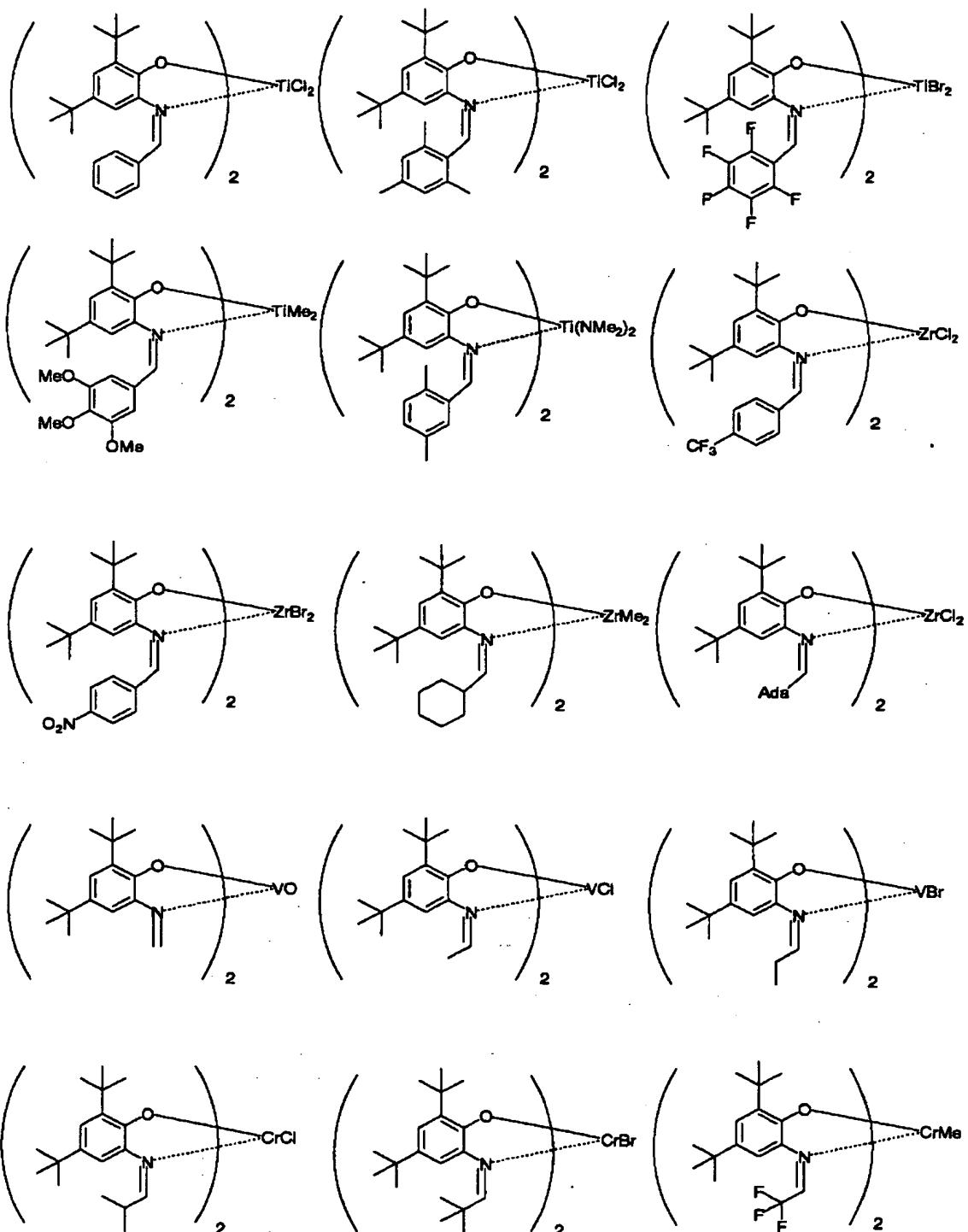
Yは $R^{21} \sim R^{27}$ から選ばれる少なくとも一つの基と、 $R^{21}, \sim R^{27},$ から選ばれる少なくとも一つの基とを結合する結合基または単結合である。結合基は特に制限されるものではないが、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、この結合基は置換基を有していてもよい。Yが示す結合基として具体的には、上記一般式 (IV-b) 中のYと同様の基が挙げられる。

【0190】

以下、上記一般式 (VI) または (VI-a) で表される遷移金属化合物を例示する。

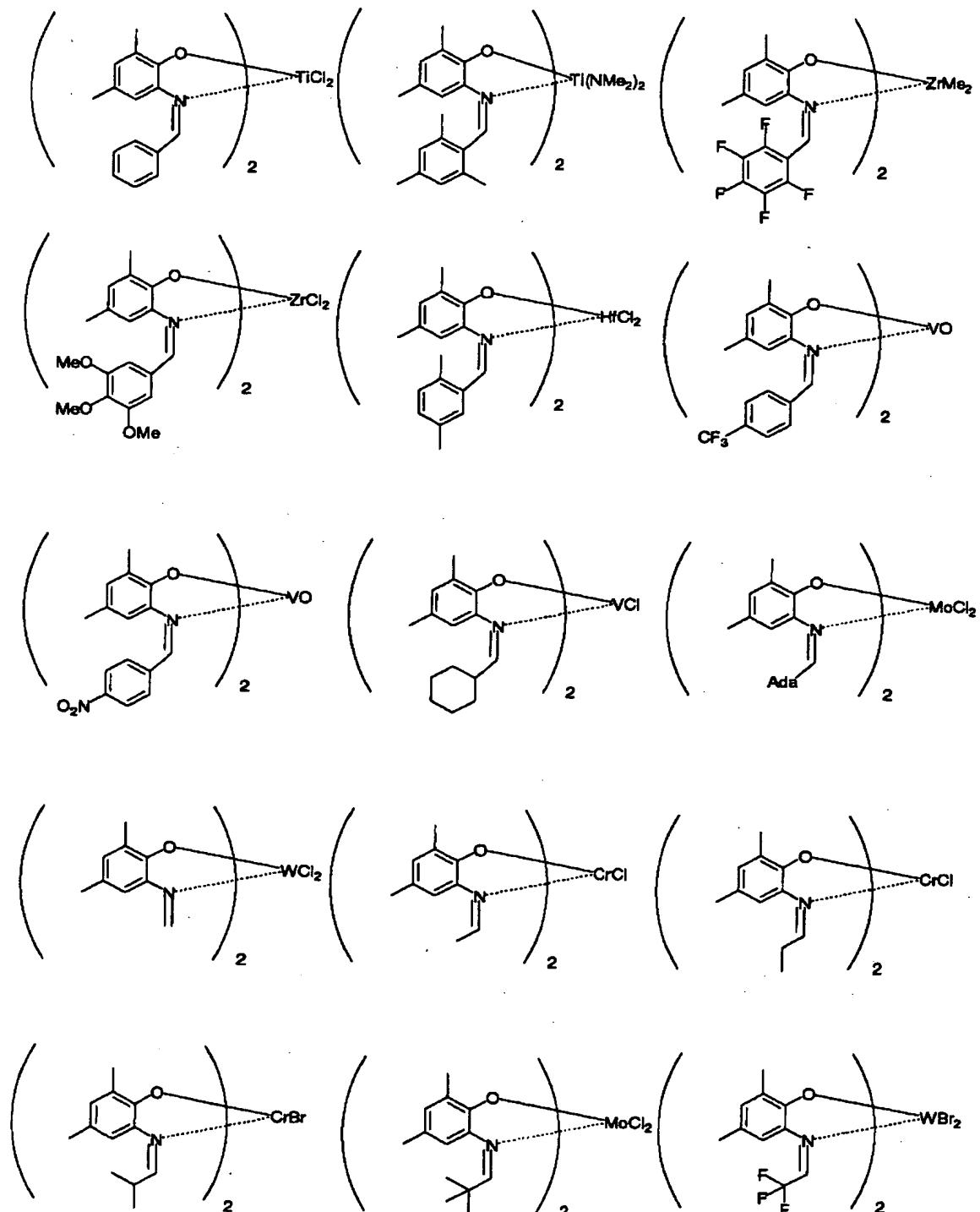
【0191】

【化76】



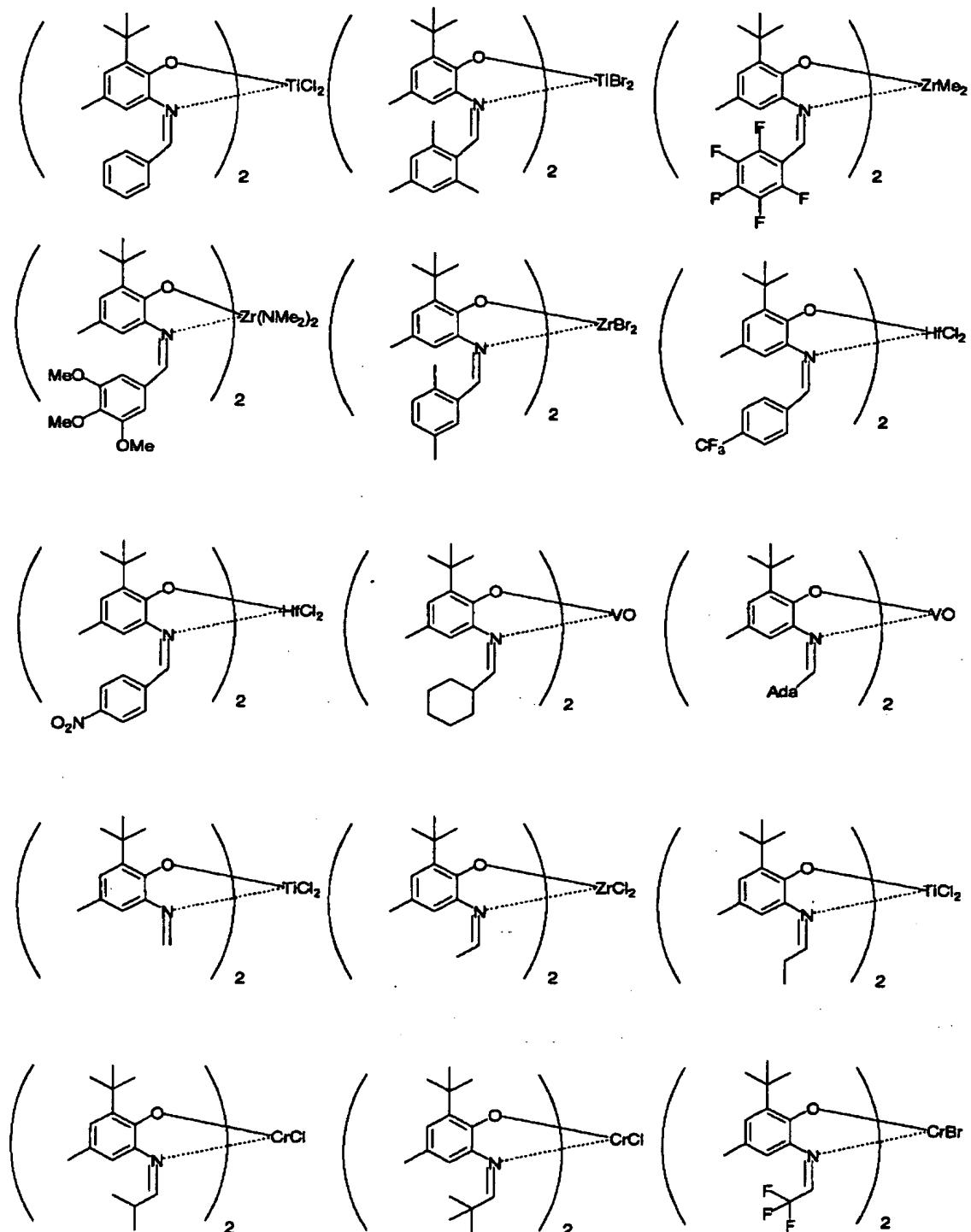
【0192】

【化77】



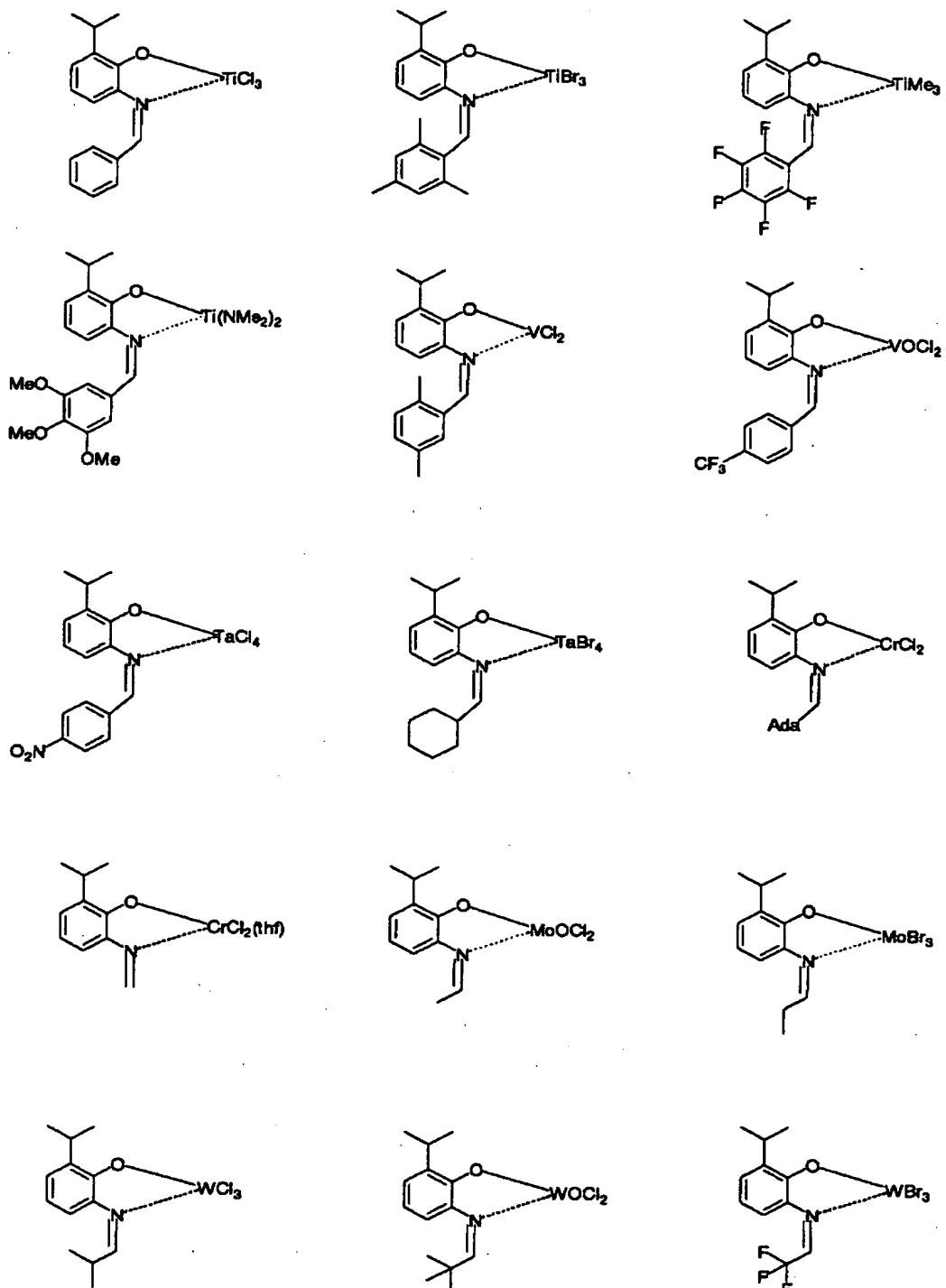
【0193】

【化78】



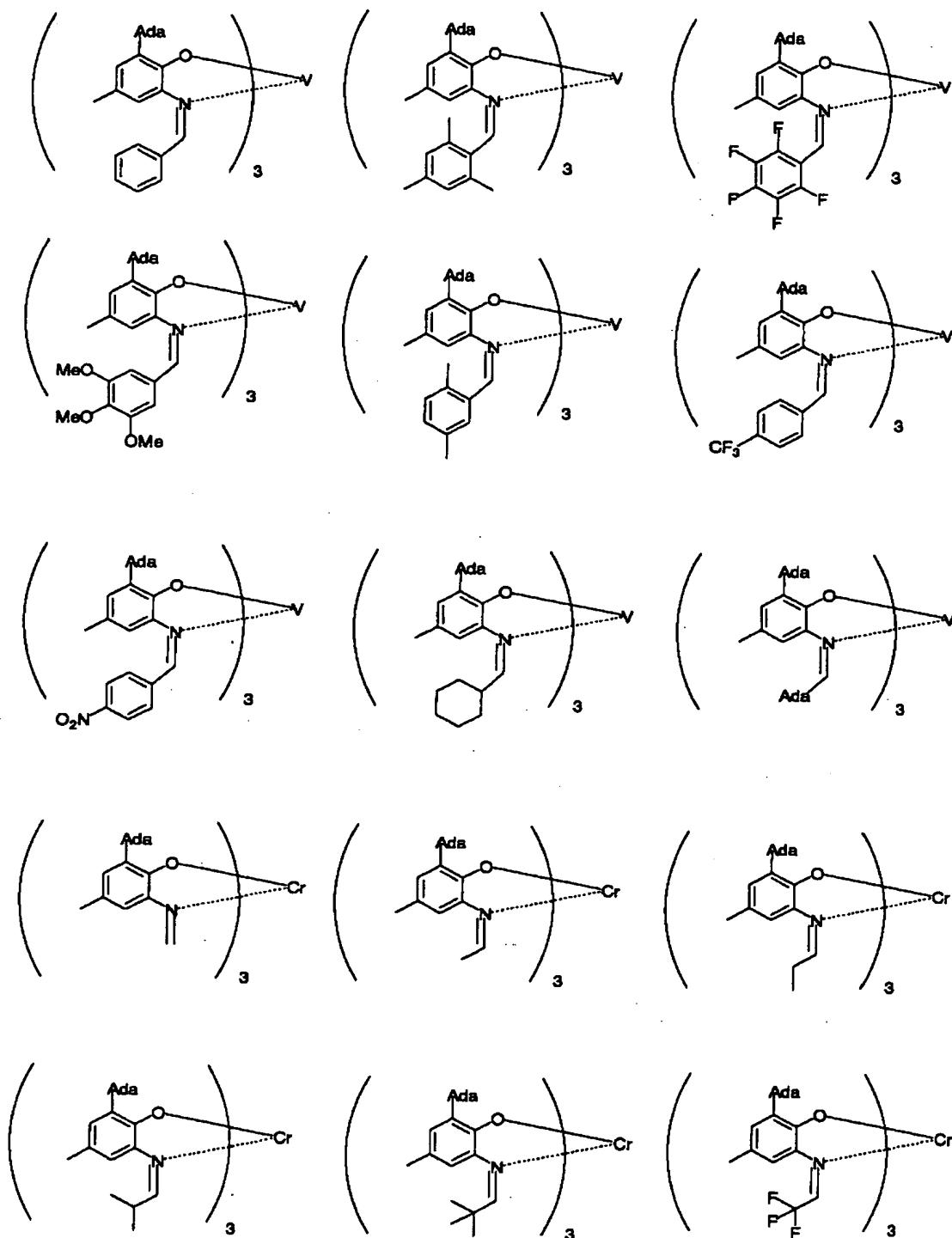
【0194】

【化79】



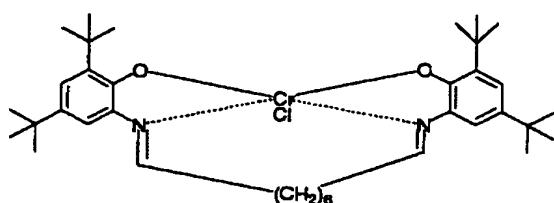
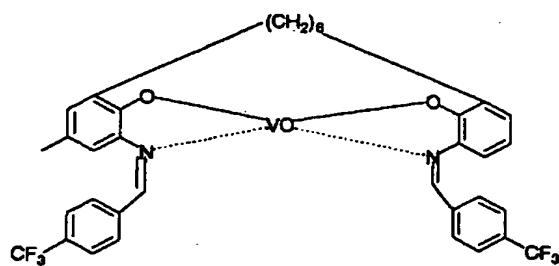
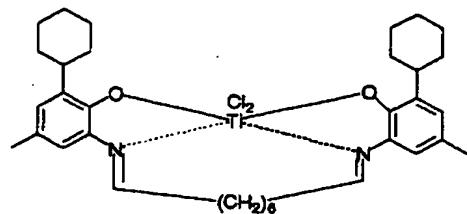
【0195】

【化80】



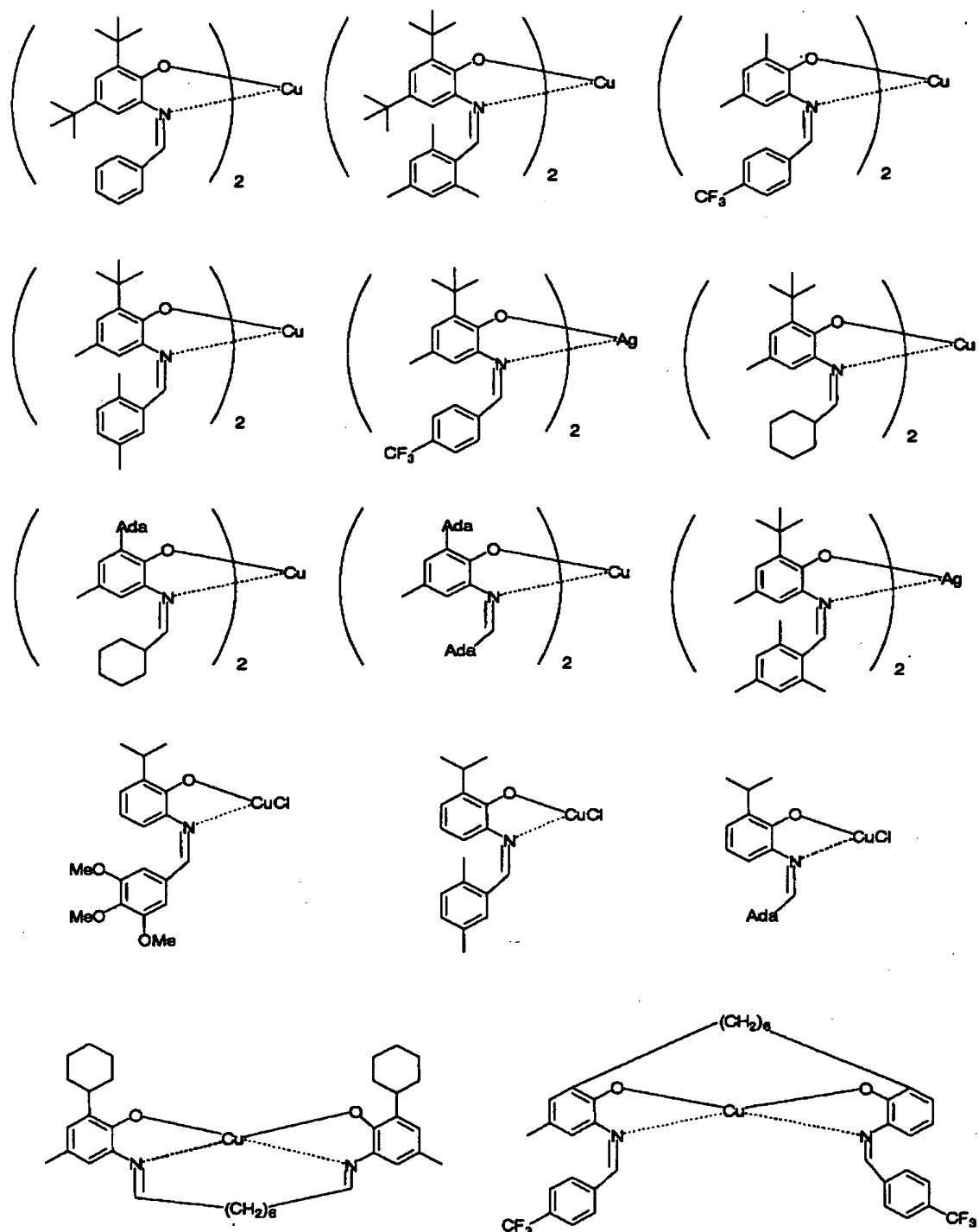
【0196】

【化81】



【0197】

【化82】



【0198】

なお上記例示において、化合物が4族金属の化合物である場合、該化合物の4族金属を他の4族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がTi

化合物である場合、TiをZrまたはHfに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が5族金属の化合物である場合、該化合物の5族金属を他の5族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がV化合物である場合、VをNbまたはTaに置き換えた化合物も例示できる。

【0199】

また上記例示において、化合物が6族金属の化合物である場合、該化合物の6族金属を他の6族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCr化合物である場合、CrをMoまたはWに置き換えた化合物も例示できる。

また上記例示において、化合物が11族金属の化合物である場合、該化合物の11族金属を他の11族金属に置き換えた化合物も例示でき、例えば例示化合物がCu化合物である場合、CuをAgまたはAuに置き換えた化合物も例示できる。

【0200】

次に、(B)成分の各化合物について説明する。

(B-1) 有機金属化合物

有機金属化合物(B-1)として具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

(B-1a) 一般式 $R^a_m A_1 (OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0201】

(B-1b) 一般式 $M^2 A_1 R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

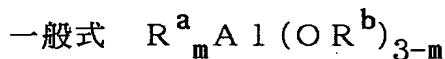
(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1

～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、M³はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0202】

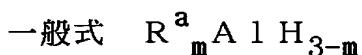
前記の(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



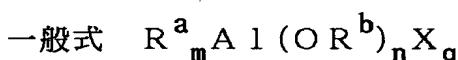
(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは、好ましくは1. $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、R^aは炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、R^aは炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、R^aおよびR^bは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0203】

(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として、より具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ-n-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアル

ミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^a_{2.5}Al(O R^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルア

ルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

【0204】

また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物も挙げられる。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などが挙げられる。

前記(B-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などが挙げられる。

【0205】

またその他にも、有機金属化合物(B-1)としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム

などを使用することもできる。

【0206】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような有機金属化合物(B-1)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0207】

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0208】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物

を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0209】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシリレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など。）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

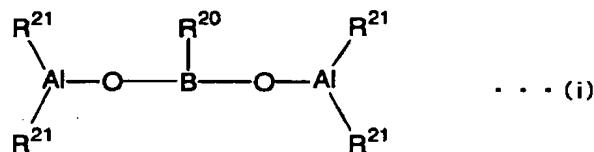
【0210】

またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわちベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物の例としては、下記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物も挙げられる。

【0211】

【化83】

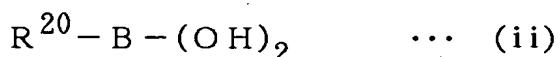


【0212】

式中、R²⁰は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

R²¹は、互いに同一でも異なっていてもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。

前記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、R²⁰は上記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物と、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0213】

前記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-ブロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシリルボロン酸、シクロヘキシリルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0214】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウ

ム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0215】

上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3)イオン化イオン性化合物

イオン化イオン性化合物(B-3)は、上記反応生成物(A1)と反応してイオン対を形成する化合物、上記反応生成物(A2)と反応してイオン対を形成する化合物、上記反応生成物(A3)と反応してイオン対を形成する化合物、上記遷移金属化合物(A4)と反応してイオン対を形成する化合物、上記遷移金属化合物(A5)と反応してイオン対を形成する化合物である。従って、少なくとも上記反応生成物、上記遷移金属化合物と接触させてイオン対を形成するものは、この化合物に含まれる。

【0216】

このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物もあげることができる。

【0217】

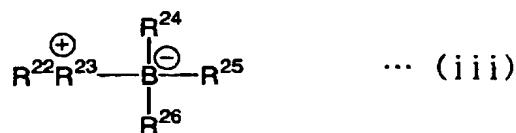
具体的には、ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0218】

イオン性化合物としては、例えば下記一般式(iii)で表される化合物が挙げられる。

【0219】

【化84】



【0220】

式中、R²²としては、H⁺、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。R²³～R²⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基を示す。

【0221】

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシリルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0222】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチ

オン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R^{22} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0223】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩なども挙げられる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0224】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

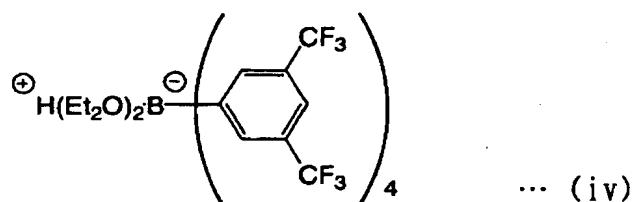
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシリルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0225】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(iv) または(v) で表されるホウ素化合物なども挙げられる。

【0226】

【化85】

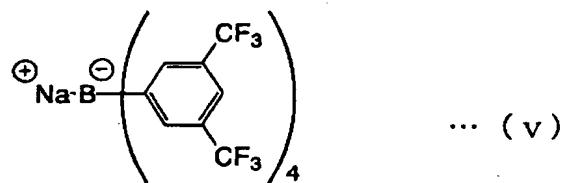


【0227】

（式中、Etはエチル基を示す。）

【0228】

【化86】



【0229】

ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0230】

カルボラン化合物として具体的には、例えば4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム7-カルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート）コバルト酸塩（III）、トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ウンデカハ

イドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0231】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錫からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、

具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、およびトリフェニルエチル塩などの有機塩、およびイソポリ化合物などが挙げられる。

【0232】

ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。

上記のようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

(C) 担体

本発明では上記反応生成物(A1)ないし(A3)、遷移金属化合物(A4)ないし(A6)から選ばれる1種の成分(以下「成分(A)」ということがある。)、および/または、有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)、およびイオン化イオン性化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下「成分(B)」ということがある。)を必要に応じて担体(C)に担持して用いることができる。用いる場合の担体(C)は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0233】

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0234】

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化

物成分を含有していても差し支ない。

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0235】

無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

担体として用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、担体として用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0236】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリノナイト群、バーミキュライト、リヨクディ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

$\text{PO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0237】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20オングストローム以上の細孔容積が 0.1cc/g 以上のものが好ましく、 $0.3\sim 5\text{cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20\sim 3\times 10^4$ オングストロームの範囲について測定される。半径20オングストローム以上の細孔容積が 0.1cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0238】

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0239】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 Ti(OR)_4 、 Zr(OR)_4 、 PO(OR)_3 、 B(OR)_3 などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げら

れる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0240】

また、これらの化合物をインターラーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0241】

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0242】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ のオレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびびそれらの変成体を例示することができる。

【0243】

(D) 有機化合物成分

本発明では重合に際し、必要に応じてさらに後述するような特定の有機化合物成分(D)を用いることもできる。

有機化合物成分(D)は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類

、フェノール性化合物、カルボン酸、カルボン酸エステル、リン化合物、スルホン酸塩、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0244】

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{31}-OH$ で表されるものが使用され（ここで、 R^{31} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。）、アルコール類としては、 R^{31} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の α 、 α' -位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0245】

カルボン酸としては、通常、 $R^{32}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{32} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

カルボン酸エステルとしては上記の $R^{32}-COOH$ で表されるカルボン酸のアルキルまたはアリールエステルが用いられ、中でも例えばパークロロクロトン酸n-ブチルやトリクロロ酢酸エチル等のハロゲン化炭化水素基を有するカルボン酸のエステルが重合活性向上に望ましい。

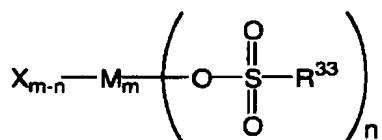
【0246】

リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式で表されるものが使用される。

【0247】

【化87】



【0248】

式中、Mは周期表1～14族の元素である。

R^{33} は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

【0249】

ハロゲン化炭化水素としては例えばクロロホルムや四塩化炭素などを例示することができる。

他の遷移金属化合物

本発明では重合に際し、上記遷移金属化合物(A4)ないし(A6)以外の遷移金属化合物を併用することができる。

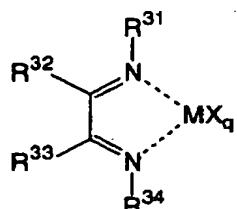
【0250】

このような遷移金属化合物として、具体的には、例えば下記のような遷移金属化合物が挙げられる。

(a-1) 下記一般式で表される遷移金属イミド化合物：

【0251】

【化88】



【0252】

式中、Mは、周期表第8～10族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。

$R^{31} \sim R^{34}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または、窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

【0253】

$R^{31} \sim R^{34}$ で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。

qは、0～4の整数を示す。

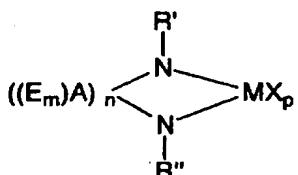
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても異なっていてもよい。

【0254】

(a-2) 下記一般式で表される遷移金属アミド化合物：

【0255】

【化89】



【0256】

式中、Mは、周期表第3～6族から選ばれる遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。

R'およびR''は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

【0257】

mは、0～2の整数である。

nは、1～5の整数である。

Aは、周期表第13～16族から選ばれる原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、イオウ、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0258】

Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。mが2の場合、2個のEは、互いに同一でも異なっていてもよく、あるいは互いに連結して環を形成していてもよい。

pは、0～4の整数である。

【0259】

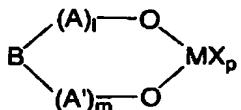
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい。これらのうち、Xはハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

【0260】

(a-3) 下記一般式で表される遷移金属ジフェノキシ化合物：

【0261】

【化90】



【0262】

式中、Mは周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、lおよびmはそれぞれ0または1の整数であり、AおよびA'は炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素、または、酸素、イオウもしくはケイ素を含有する置換基を持つ炭素原子数1～50の炭化水素基、または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なっていてもよい。

【0263】

Bは、炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、R¹R²Zで表される基、酸素またはイオウであり、ここで、R¹およ

び R^2 は炭素原子数1～20の炭化水素基または少なくとも1個のヘテロ原子を含む炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは炭素、窒素、イオウ、リンまたはケイ素を示す。

【0264】

pは、Mの価数を満たす数である。

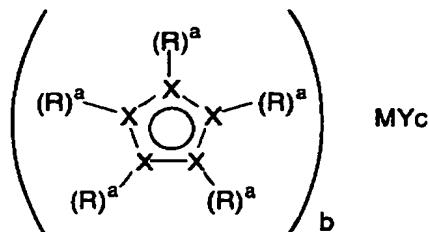
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、pが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、或いは互いに結合して環を形成していてもよい。

【0265】

(a-4) 下記一般式で表される少なくとも1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

【0266】

【化91】



【0267】

式中、Mは周期表3～11族から選ばれる遷移金属原子を示す。

Xは、周期表第13、14および15族から選ばれる原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外の元素である。

aは、0または1である。

Rは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シリル基を示すか、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基を有する炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0268】

bは、1～4の整数であり、bが2以上の場合、各 $[(R)a)_5-X_5]$ 基は同一でも異なっていてもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。

cは、Mの価数を満たす数である。

Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。cが2以上の場合は、Yで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また、Yで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0269】

(a-5) 式 $R B(Pz)_3 M X_n$ で表される遷移金属化合物

式中、Mは周期表3～11族から選ばれる遷移金属を示す。

Rは水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。

Pzはピラゾリル基または置換ピラゾリル基を示す。

【0270】

nは、Mの価数を満たす数である。

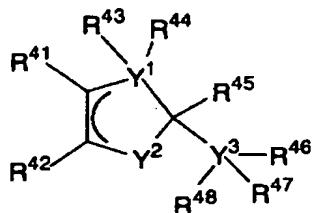
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

【0271】

(a-6) 下記一般式で表される遷移金属化合物

【0272】

【化92】



【0273】

式中、 Y^1 および Y^3 は、互いに同一であっても異なっていてもよく、周期表第15族から選ばれる元素であり、 Y^2 は周期表第16族から選ばれる元素である。

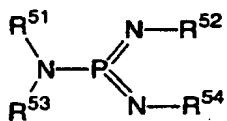
$R^{41} \sim R^{48}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてよい。

【0274】

(a-7) 下記一般式で表される化合物と周期表第8～10族の遷移金属原子との化合物

【0275】

【化93】



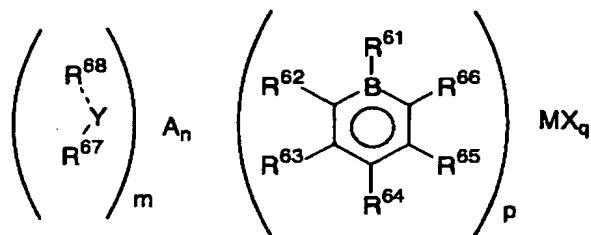
【0276】

式中、 $R^{51} \sim R^{54}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてよい。

(a-8) 下記一般式で示される遷移金属化合物

【0277】

【化94】



【0278】

式中、Mは、周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、0～3の整数である。

nは、0または1の整数である。

pは、1～3の整数である。

qは、Mの価数を満たす数である。

【0279】

$R^{61} \sim R^{68}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0280】

Yは、ボラータベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。

Aは、周期表第14、15または16族から選ばれる元素を示す。

(a-9) 前記(a-4)以外のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

(a-10) マグネシウム、チタン、ハロゲンを必須成分とする化合物。

【0281】

共重合

本発明に係る極性オレフィン共重合体の製造方法では、上記のような成分（A）と成分（B）とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させる。図1に本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

【0282】

非極性オレフィンとは、炭素原子と水素原子のみからなる不飽和炭化水素のことであり、具体的には、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数2～20の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセンなどの炭素原子数3～20の環状オレフィン；ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペントジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの炭素原子数4～30、好ましくは4～20で二個以上の二重結合を有する環状または鎖状のジエンまたはポリエン；スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α,β -ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 β -エチルスチレン、 β -エチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。非極性オレフィンとしては、 α -オレフィンが好ましく、特にエチレンが好ましい。

【0283】

また極性オレフィンとは、極性基を有する不飽和炭化水素であり、具体的には、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、およびこれらのナト

リウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの不飽和カルボン酸金属塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸、ビシクロ [2.2.1] -5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸無水物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブロピル、アクリル酸イソブロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソブロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジル、イタコン酸モノグリジルエステルなどの不飽和グリジルエステル；塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化アリルなどのハロゲン化オレフィン；アクリロニトリル、2-シアノ-ビシクロ [2.2.1] -5-ヘプテンなどの不飽和シアノ化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの不飽和エーテル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等の不飽和アミド；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。極性オレフィンとしては、不飽和カルボン酸誘導体（特に酸無水物、エステル、アミド）、ハロゲン化オレフィンおよびビニルエステルのいずれかであることが好ましい。

【0284】

重合の際、成分（A）を重合器に添加する方法、各成分の使用法、添加方法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分（A）と、成分（B）とを任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分（A）と成分（B）とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。
- (3) 成分（A）と成分（B）を予め接触させた触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。

- (4) 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (5) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (6) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (7) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、および成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (8) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (9) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、および成分（B）を担体（C）に担持した成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (10) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、成分（B）を担体（C）に担持した成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (11) 成分（A）、成分（B）、および有機化合物成分（D）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (12) 成分（B）と成分（D）を予め接触させた成分、および成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (13) 成分（B）と成分（D）を担体（C）に担持した成分、および成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (14) 成分（A）と成分（B）を予め接触させた触媒成分、および成分（D）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (15) 成分（A）と成分（B）を予め接触させた触媒成分、および成分（B）、成分（D）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (16) 成分（A）と成分（B）を予め接触させた触媒成分、および成分（B）と成分（D）を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

- (17) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、成分（B）、および成分（D）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (18) 成分（A）を担体（C）に担持した成分、および成分（B）と成分（D）を予め接触させた成分を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (19) 成分（A）と成分（B）と成分（D）を予め任意の順序で接触させた触媒成分を重合器に添加する方法。
- (20) 成分（A）と成分（B）と成分（D）を予め接触させた触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。
- (21) 成分（A）と成分（B）と成分（D）を担体（C）に担持した触媒を重合器に添加する方法。
- (22) 成分（A）と成分（B）と成分（D）を担体（C）に担持した触媒成分、および成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分（B）は、同一でも異なっていてもよい。

【0285】

上記の担体（C）に成分（A）、必要に応じて成分（B）が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、非極性または極性オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0286】

上記のような触媒を用いて、非極性オレフィンと極性オレフィンとの共重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$

モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。成分(A)を、比較的薄い濃度で用いた場合であっても、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。

【0287】

成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 5000$ 0となるような量で用いられる。

成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。

【0288】

成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常 $1 \sim 10$ 、好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

成分(D)を用いる場合は、成分(B)が成分(B-1)である場合には、モル比[(D)/(B-1)]が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で、成分(B-2)である場合には、成分(D)と成分(B-2)中のアルミニウム原子とのモル比[(D)/(B-2)]が通常 $0.001 \sim 2$ 、好ましくは $0.005 \sim 1$ となるような量で、成分(B-3)である場合には、モル比[(D)/(B-3)]が通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ となるような量で用いられる。

【0289】

重合に供する非極性オレフィンおよび極性オレフィンの量は特に制限はなく、用いるオレフィンの種類や得ようとする共重合体の共重合比などにより適宜選ばれる。

また、このような重合触媒を用いた重合温度は、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0290】

得られる極性オレフィン共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分（B）の違いにより調節することもできる。

【0291】

【発明の効果】

本発明により、高い重合活性で非極性オレフィンと極性オレフィンを共重合させ極性オレフィン共重合体を製造することができる。

【0292】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

合成例で得られた化合物の構造は、 270MHz $^1\text{H-NMR}$ （日本電子GSH-270型）、F T - I R（SHIMADZU FTIR-8200D型）、F D-質量分析（日本電子S X-102A型）、金属含有量分析（乾式灰化・希硝酸溶解後 I C P法により分析、機器：SHIMADZU ICPS-8000型）、炭素、水素、窒素含有量分析（ヘラウス社CHNO型）等を用いて決定した。

【0293】

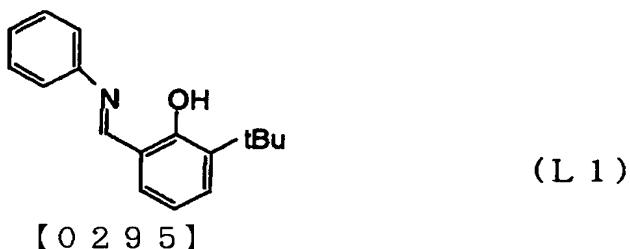
【合成例 1】

配位子前駆体（L1）の合成

充分に窒素置換した 100ml の反応器にエタノール 40ml 、アニリン 0.71g (7.62mmol) および3-t-ブチルサリチルアルデヒド 1.35g (7.58mmol) を装入し、室温で 24 時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、シリカゲルカラム精製することによりL1で示される橙色オイルの化合物を 1.83g (7.23mmol 、収率 95%) 得た。

【0294】

【化95】



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.47(s, 9H), 6.88(dd, 1H), 7.24-7.31(m, 4H), 7.38-7.46(m, 3H),
8.64(s, 1H), 13.95(s, 1H)

IR(neat) : 1575, 1590, 1610 cm^{-1}

FD-質量分析 : 253(M^+)

【0296】

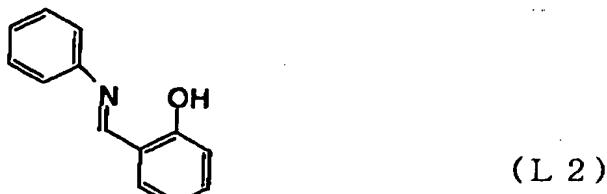
【合成例2】

配位子前駆体(L2)の合成

合成例1において3-t-ブチルサリチルアルデヒドに代えてサリチルアルデヒド 0.95 g (7.58 mmol) を用いたこと以外は合成例1と同様に反応および精製を行った。L2で示される橙色固溶体を 1.39 g (7.05 mmol、収率 93%) 得た。

【0297】

【化96】



【0298】

FD-質量分析 : 197(M^+)

【0299】

【合成例3】

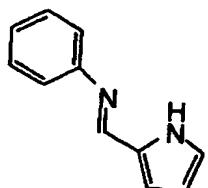
配位子前駆体(L3)の合成

充分に窒素置換した 100 ml の反応器にエタノール 150 ml、アニリン 5

0 g (53 mmol) およびピロール2-カルボキシアルデヒド5.1 g (53 mmol) を装入し、蟻酸1ml 添加後、室温で24時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、シリカゲルカラム精製をすることで下記式L3で示される白色固体を6.0 g (34.9 mmol、収率66%) 得た。

【0300】

【化97】



(L3)

【0301】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.3(d,1H), 6.69(dd,1H), 6.89(d,1H), 7.1-7.5(m,4H), 8.29(s,1H), 9.85(brs,1H)

FD-質量分析：170

【0302】

【合成例4】

配位子前駆体(L4)の合成

窒素置換した200mLの反応器に2,4-ジ-t-ブチルフェノール5.0 g, 酢酸50mlを加え、氷冷下、濃硝酸3.0mlを素速く滴下した。滴下終了後、同温度で1分攪拌を行い、反応液を水200ml中に注いだ。ジエチルエーテルで抽出した有機層を水で洗浄した後、濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより分離精製し、黄色結晶を5.1 g 得た（収率84%）。

【0303】

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 11.41(s,1H), 7.94(d,1H,2Hz), 7.63(d,1H,2Hz), 1.43(s,9H), 1.29(s,9H)

続いて、得られた上記化合物全量、5%パラジウム炭素 50mg およびエタノール100mlを200mlの反応器に加え、一気圧の水素下で48時間攪拌を行った。反応液をセライト濾過した後、溶媒を留去して白色結晶4.1gを得た（収率89%）。

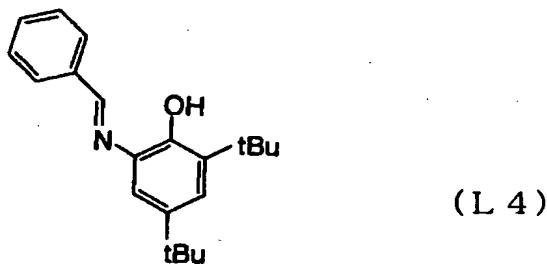
【0304】

¹HNMR(CDCI₃, δ) : 6.92(d, 1H, 2Hz), 6.82(d, 1H, 2Hz), 5.70(s, 1H), 3.19(br 1H), 1.41(s, 9H), 1.28(s, 9H)

引き続き、得られた上記化合物2. 83 g およびエタノール50mlを窒素置換した100mlの反応器に加え、さらにベンズアルデヒド1. 63 g および酢酸1. 0 mlを加え、室温で24時間攪拌を行った。反応液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーで分離精製し、下記構造式に対応する化合物L4の黄色結晶3. 2 gを得た(80%)。

【0305】

【化98】



【0306】

¹HNMR(CDCI₃, δ) : 8.70(s, 1H), 7.96-7.92(m, 2H), 7.73(s, 1H), 7.48-7.43(m, 3H), 7.25(d, 1H, 2Hz), 7.17(d, 1H, 2Hz), 1.46(s, 9H), 1.35(s, 9H)

【0307】

【合成例5】

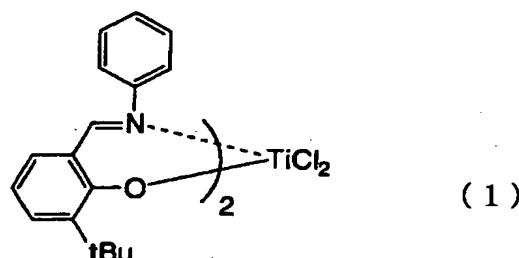
Ti-L1錯体の合成

充分に乾燥、アルゴン置換した300mlの反応器に、配位子前駆体(L1) ; 1. 785 g (7. 05mmol) とジエチルエーテル100mlを仕込み、-78°Cに冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム4. 78ml (1. 55 mmol/ml n-ヘキサン溶液、7. 40mmol) を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を、-78°Cに冷却した四塩化チタン溶液7. 05ml (0. 5mmol/ml ヘプタン溶液、3. 53mmol) とジエチルエーテル40mlの混合溶液に徐々に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら

攪拌を続けた。さらに室温で8時間攪拌した後、この反応液をガラスフィルターで濾過し、さらに得られた固体を塩化メチレン50mlで溶解洗浄し、不溶物を除去した。ろ液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレンに10mlに溶解し、ペンタン70mlを攪拌しながらゆっくり添加した。この混合液を室温静置することで赤褐色の結晶が析出した。この結晶をガラスフィルターでろ別し、ペンタンで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式(1)で示される赤褐色結晶の錯体(1)を1.34g(2.15mmol、収率61%)得た。

【0308】

【化99】



【0309】

¹H-NMR(CDCl₃): 1.35(s, 18H), 6.82-7.43(m, 16H), 8.07(s, 2H)

IR(KBr) : 1550, 1590, 1600 cm⁻¹

FD-質量分析 : 622(M⁺)

元素分析 : Ti; 7.7% (7.7)

C: 65.8% (65.5) H: 6.0% (5.8) N: 4.5% (4.5) ()内は計算値

【0310】

【合成例6】

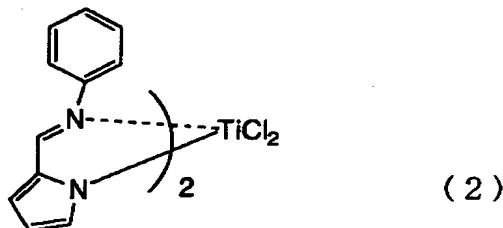
Ti-L3錯体の合成

充分に乾燥、アルゴン置換した100mlの反応器中、配位子前駆体(L3)(1.04g; 6.08mmol)のジエチルエーテル16ml溶液を-78°Cに冷却し、1.45Nのn-BuLi/ヘキサン溶液(4.2ml; 6.08mmol)をゆっくり滴下後、室温まで昇温した。この溶液を、-78°Cに冷却した四塩化チタン溶液6.08ml(0.5mmol/mlヘプタン溶液、3.04mmol)とジエチルエーテル16mlの混合溶液にゆっくり滴下した。滴下

終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら搅拌を続けた。さらに室温で8時間搅拌した後、この反応液をグラスフィルターで滤過し、滤液を減压濃縮し、析出した固体を塩化メチレンに5mlに溶解し、ヘキサン10mlを搅拌しながらゆっくり添加した。この混合液を室温静置することで黒褐色の固体が析出した。この固体をガラスフィルターでろ別し、ペンタンで洗净後、減压乾燥させることにより下記式(2)で示される黒褐色固体の錯体(2)を1.10g(2.40mmol、収率79%)得た。

【0311】

【化100】



【0312】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.0-7.9(m,16H), 7.80(s,2H)

FD-質量分析 : 456(M⁺)

元素分析 : Ti; 10.4%(10.5) ()内は計算値

【0313】

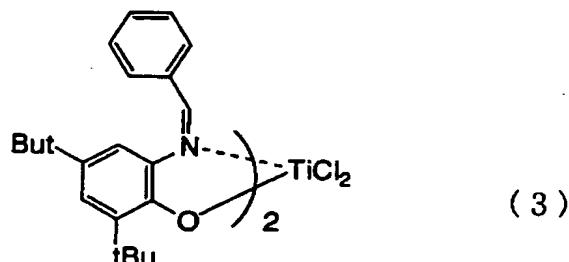
【合成例7】

Ti-L4錯体の合成

合成例1で得られた配位子前駆体(L1) 618mgをトルエン10mlに溶解させ、得られた溶液を0.1mol/lリットルの塩化チタントルエン溶液10ml中に室温で搅拌しながら滴下した。同温度で24時間搅拌を行った後、反応混合物をグラスフィルターで滤過した。得られた滤液に対し、n-ヘキサン10mlを加え、-40°Cで5時間静置し、得られた固体を滤過して下記構造式(3)に対応する錯体(3)の赤褐色結晶241mgを得た(収率33%)。

【0314】

【化101】



【0315】

FD-MS : 734 (M^+), 307 (配位子フラグメント)

【0316】

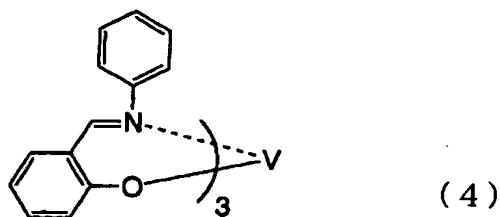
【合成例8】

V-L2錯体の合成(1)

充分に乾燥、アルゴン置換した300mlの反応器に、配位子前駆体(L2) 0.99g (5.0ml)とTHF 100mlとを仕込み、-78℃に冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム3.23ml (1.55mmol/ml n-ヘキサン溶液、5.0mmol)を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を、-78℃に冷却した $VCl_3 \cdot (THF)_3$ 0.62g (1.67mmol)とTHF 40mlの混合溶液に徐々に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で5時間攪拌した。THFを減圧蒸留後、固体を塩化メチレンに溶解し、不溶物を濾過により除いた。得られた濾液を濃縮後、ペンタンを攪拌しながらゆっくり添加すると赤褐色固体が析出した。この赤褐色固体をガラスフィルターで濾別し、ペンタンで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式で示される錯体(4)を0.44g (0.69mmol、収率；41%) 得た。

【0317】

【化102】



【0318】

FD-MS : 639 (M^+)

【0319】

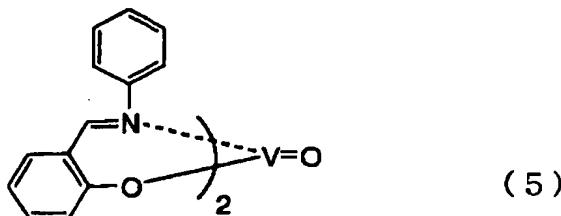
【合成例9】

V-L2錯体の合成(2)

[VO] $[SO_4] \cdot 5H_2O$ 3. 30 g (13 mmol) を純水100mlに溶解し、次いでこの水溶液を配位子前駆体(L2) 5. 13 g (26 mmol)と95%エタノール100mlの溶液に滴下した。さらに酢酸ナトリウム4.6g (56 mmol) の50ml水溶液を添加後、反応液を還流下に20分攪拌した。得られた反応液を2時間室温で放置した後、析出した深緑色粉末をガラスフィルターで濾別し、水、エタノール、エーテルで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式で示される錯体(5)を4. 48 g (9. 75 mmol、收率；75%) 得た。

【0320】

【化103】



【0321】

FD-MS : 459(M^+)

【0322】

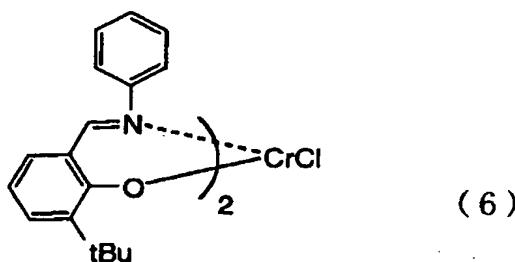
【合成例10】

C r - L 1 錯体の合成

充分に乾燥、アルゴン置換した300mlの反応器に、配位子前駆体（L1）；1.785g（7.05mmol）とTHF100mlを仕込み、-78℃に冷却し、攪拌した。これにn-ブチルリチウム4.78ml（1.55mmol/ml、n-ヘキサン溶液、7.40mmol）を5分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を、-78℃に冷却した三塩化クロム0.558g（3.53mmol）とTHF40mlの混合溶液に徐々に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で5時間攪拌した後、この反応液をガラスフィルターで濾過し、さらに得られた固体を塩化メチレン50mlで溶解洗浄し、不溶物を除去した。ろ液を減圧乾固し、エーテル/ヘキサンにより再沈殿することによって緑色粉末が析出した。この粉末をガラスフィルターでろ別し、ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥させることにより下記式で示される錯体（6）を1.04g（1.76mmol、収率50%）得た。

【0323】

【化104】



【0324】

FD-質量分析 : 592(M+)

元素分析 : Cr; 8.9% (8.8)

C; 69.3% (69.0) H; 6.4% (6.1) N; 5.0% (4.7) ()内は計算値

【0325】

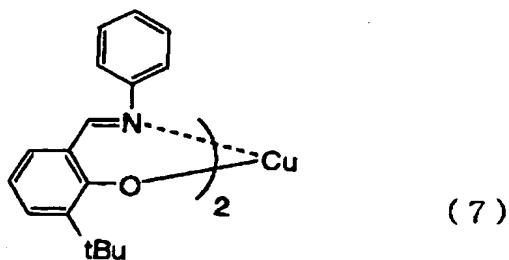
【合成例11】

C u - L 1 錯体の合成

100ml ナスフラスコに配位子前駆体 (L1) 500mg (1.97mmol) を入れ、メタノール30ml に溶解し、50℃に加温した。別の50ml ナスフラスコに酢酸銅 (II) 200mg (1.10mmol) を入れ、メタノール15ml を加えて、50℃まで昇温しながら攪拌した。この酢酸銅-メタノール溶液を前述の配位子前駆体 (L1) のメタノール溶液に攪拌しながらピペットで加えた。この時、茶褐色の固体が析出してきたので、室温まで冷却後グラスフィルターで濾取した。固体をメタノール20ml で2回洗浄し減圧下乾燥した。錯体 (7) を光沢のある茶褐色固体として510mg 得た (收率: 82%)。

【0326】

【化105】



【0327】

FD-質量分析 : 568(M⁺)

【0328】

【実施例 1】

錯体 (1) によるエチレン-ノルボルネンジカルボン酸無水物共重合

充分に窒素置換した内容積500ml のガラス製オートクレーブにトルエン250ml を装入し、ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（以下、「N D C A」と略記する）0.5mmol、エチレン100リットル/h rで液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2.50mmol、引き続き、合成例5で得られた錯体 (1) を0.005mmol 加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で10分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーをメタノールで十分洗浄

後、80°C、10時間で減圧乾燥した後、ポリマーを1.15g得た。得られたポリマーをIR測定したところ、NDCA由来のカルボニル基のピークがポリエチレンのエチレン単位100モル当たり0.02mol含まれておりエチレン-NDCA共重合体が得られた。

【0329】

【実施例2】

錯体(2)によるエチレン-無水マレイン酸無水物共重合

実施例1において錯体(1)に代えて合成例6で得た錯体(2)を用い、NDCAに代えて無水マレイン酸0.5mmolを用いたこと以外は実施例1と同様に重合し、後処理を行ってポリマー0.06gを得た。得られたポリマーをIR測定したところ無水マレイン酸由来のカルボニル基がエチレン単位100モル当たり0.01mol含まれているエチレン-無水マレイン酸共重合体が得られた。

【0330】

【実施例3】

錯体(3)によるエチレン-ノルボルネンジカルボン酸無水物共重合

充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレン100リットル/hrで飽和させる。その後、NDCAを0.5mmol、トリイソブチルアルミニウムを0.25mmol、引き続き合成例7で得られた錯体(3)を0.005mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを0.006mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、75°Cで30分反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーをメタノールで十分洗浄後80°C、10時間で減圧乾燥した後、ポリマーを0.13g得た。得られたポリマーをIR測定したところNDCA由来のカルボニル基がエチレン単位100モル当たり0.02mol含まれているエチレン-NDCA共重合体が得られた。

【0331】

【実施例4】

錯体(4)によるエチレン-ノルボルネンジカルボン酸無水物共重合

充分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレン100リットル/hで飽和させる。その後、N D C Aを0.5mmol、ジエチルアルミニウムクロライドを0.1mmol、引き続きエチルトリクロロアセテートを0.5mmol、合成例8で得られた錯体(4)を0.005mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で10分反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出させた後、塩酸を加えてグラスフィルターで濾過した。ポリマーをメタノールで十分洗浄後80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポリマーを0.38g得た。得られたポリマーをIR測定したところN D C A由来のカルボニル基がエチレン単位100モル当たり0.03mol含まれているエチレン-N D C A共重合体が得られた。

【0332】

【実施例5】

錯体(5)によるエチレン-ノルボルネンジカルボン酸無水物共重合

実施例4において錯体(4)に代えて合成例9で得られた錯体(5)0.5mmolを用いたこと以外は実施例4と同様に重合および後処理を行ってポリマーを0.24g得た。得られたポリマーをIR測定したところN D C A由来のカルボニル基がエチレン単位100モル当たり0.02mol含まれているエチレン-N D C A共重合体が得られた。

【0333】

【実施例6】

錯体(6)によるエチレン-ノルボルネンジカルボン酸無水物共重合

実施例1において錯体(1)に代えて合成例10で得た錯体(6)を用いたこと以外は実施例1と同様に重合、後処理を行った。ポリマー0.05gを得た。得られたポリマーをIR測定したところN D C A由来のカルボニル基がエチレン

単位100モル当たり0.02mol含まれているエチレン-N D C A共重合体が得られた。

【0334】

【実施例7】

錯体(7)によるエチレン-メチルメタクリレート共重合

窒素置換した500mlガラス製の重合容器(攪拌ばね付)に、トルエン250mlを入れ、ゆっくりと攪拌しながら10分間エチレンを吹き込み管からトルエン中に流通させた。次いで、A1濃度1.475Mのメチルアルミニノキサンのトルエン溶液3.39ml(5mmol)、錯体(7)の0.01Mトルエン溶液2.5ml(0.025mmol)、メチルメタクリレート2mlを順次加え、50リットル/hrでエチレンを流通させながら、20℃で6時間攪拌した(600rpm)。反応液にイソブタノール25mlと塩酸5mlを加え反応を停止させ、室温で30分間攪拌した後メタノール1.5リットルを加え生じたスラリーをグラスフィルターで濾取した。ポリマー958mgを得た。得られたポリマーをIR測定したところメチルメタクリレート由来のカルボニル基が含まれているエチレン-メチルメタクリレート共重合体が得られた。

【0335】

【実施例8】

錯体(1)によるエチレン-無水マレイン酸共重合

実施例1においてN D C Aに代えて無水マレイン酸を用いたこと以外は実施例1と同様に重合し、後処理を行ってポリマー0.30gを得た。得られたポリマーをIR測定したところ無水マレイン酸由来のカルボニル基がエチレン単位100モル当たり0.02mol含まれているエチレン-無水マレイン酸共重合体が得られた。

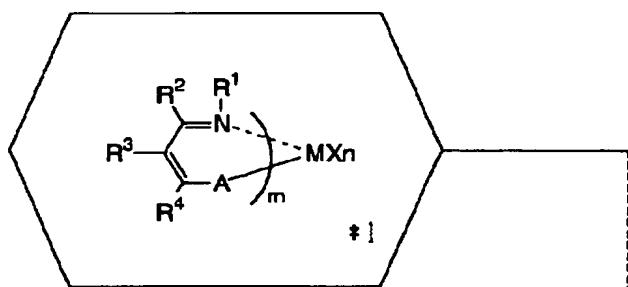
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

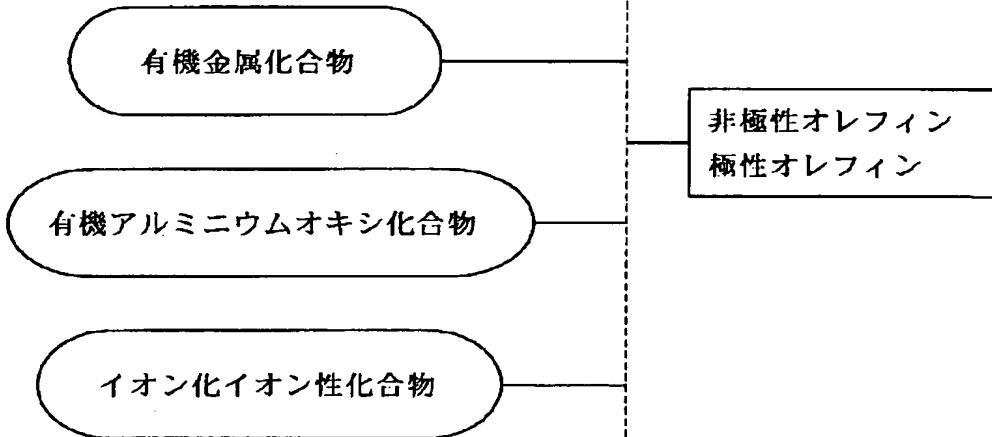
【書類名】 図面

【図1】

(A) 遷移金属成分



(B) 有機金属成分



(C) 第三成分

(担 体)

*1: Mは第4、5、6または11族から選ばれる遷移金属原子

mは1~6

Aは-O-、-S-、-Se-、-N(R⁶)-、R¹~R⁴、R⁶: 水素原子、炭化水素基等

X: ハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基等

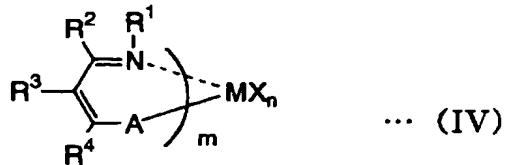
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた性状を有する極性オレフィン共重合体を温和な重合条件で得られるような極性オレフィン共重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(IV)で表される周期表第4、5、6および11族から選ばれる遷移金属化合物と、

【化1】



(式中、Mは周期表第4、5、6、11族の遷移金属原子、mは1~6、Aは-O-、-S i-、-S e-、-N(R⁶)-、nはMの価数を満たす数、R¹~R⁴、R⁶は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基等、Xはハロゲン原子、酸素原子、炭化水素基等。)

有機金属化合物(B-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)およびイオン化イオノン性化合物(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下に非極性オレフィンと極性オレフィンとを共重合させる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社